

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR D'ÉTAT

PAR

Jean MEINNEL

Agrégé de l'Université



1^{re} THÈSE : « PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES ET DÉFAUTS DE RÉSEAU DANS LES SOLIDES ».

2^e THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 Juin 1958
devant la Commission d'examen.

M. LUCAS	Président.
MM. MATHIEU	} Examineurs.
FREYMANN	





Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR D'ÉTAT

PAR

Jean MEINNEL

Agrégé de l'Université



1^{re} THÈSE : « PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES ET DÉFAUTS DE RÉSEAU DANS LES SOLIDES ».

2^e THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 Juin 1958
devant la Commission d'examen.

M. LUCAS	<i>Président.</i>
MM. MATHIEU	} <i>Examineurs.</i>
FREYMANN	



IMPRIMERIE COMMERCIALE
RENNES
1963

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen		M. ZAMANSKY	
G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	FELDMANN ...	T Biologie végétale marine.
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées.	GUINIER	T Phys. des solides (Orsay).
GRASSE	T Evolution des êtres organisés.	BRELOT	T Physiologie comparée.
PRÉVOST	T Chimie organique.	FORDET	T Calcul des probabilités.
WYART	I Minéralogie et Cristallo.	SCHWARTZ ...	T Calcul différentiel et intégral.
TEISSIER	T Zoologie.	CHOUARD	T Physiologie végétale.
MANGENOT	I Biologie végétale (Orsay).	MALAVARD ...	T Aviation.
P. AUGER	T Physique quantique et Relativité.	BRELOT	T Calcul différentiel.
MONNIER	T Physiologie générale.	NORMANT	T Chimie organique.
PIVETEAU	T Paléontologie.	BENARD	T Chimie minérale.
ROCARD	T Physique (E.N.S.).	BUVAT	T Botanique (E.N.S.).
H. CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.).	DUGUÉ	T Statistiques mathématiques.
LAFITTE	T Chimie générale.	SOULAIRAC ..	T Psychophysiologie.
FAVARD	T Géométrie supérieure.	ULRICH	T Physiologie végétale.
COULOMB	T Physique du globe.	MARECHAL ...	T Optique théorique et appliquée.
M ^{lle} COUSIN	T Biol. animale (S.P.C.N.).	KIRRMANN	T Théories chimiques.
CHRÉTIEN	T Chimie minérale.	CHADEFAUD ..	T Botanique.
P. DRACH	T Zoologie.	M ^{lle} LE BRETON	T Physiologie générale.
KASTLER	I Physique (E.N.S.).	SALEM	T Mathématiques générales.
EPHRUSSI	T Génétique.	LELONG	I Application de l'analyse à la géométrie.
RIVIERE	T Géologie (S.P.C.N.).	DEVILLERS ...	T Anat. et Histol. comparées.
GAUTHIERET ..	T Biologie végétale (P.C.B.).	EHRESMANN ..	T Topologie Algébrique.
LUCAS	T Recherches physiques.	FRANÇON	T Physique (S.P.C.N.).
A. THOMAS	T Biologie cellulaire.	GLANGEAUD ..	T Géographie physique et Géologie dynamique.
ARNULF	T Optique appliquée.	GODEMENT ...	T Mathématiques (M.P.C.).
M. MORAND	T Enseignement de Physique	PISOT	T Tech. Mathém. de la Phys.
SOLEILLET	T Physique (P.C.B.).	ROCH	T Géologie.
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides.	SCHATZMANN ..	T Astrophysique.
DANJON	T Astronomie.	TERMIER	T Paléontologie stratigraphique.
PETIT	T Biologie maritime.	ZAMANSKY ...	T Mathématiques générales.
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique.	LENNUIER	T Physique (M.G.P.).
GALLIEN	T Embryologie.	RIZET	T Génétique.
EICHORN	T Biologie végétale.	ROUTHIER	T Géologie appliquée.
DE CUGNAC	I Biologie vég. (S.P.C.N.).	M ^{me} TONNELAT	T Physique théorique.
M ^{me} CAUCHOIS ..	T Chimie-Physique.	DIXMIER	T Mathématiques (M.P.C.).
THELLIER	T Physique du globe.	SOUCHAY	T Chimie générale.
L'HÉRITIER	T Biologie Gén. (Orsay).	AIGRAIN	T Electronique gén.
GRIVET	I Radio-électricité (Orsay).	BRUSSET	T Chimie systématique.
PONCIN	T Mécanique générale.	M. LEVY	T Physique théor. (Orsay).
DUBREIL	T Arithmétique et Théorie des nombres.	M ^{me} CHAIX	T Chimie biologique.
QUELET	T Chimie organique.	M ^{me} HUREL-PY.	T Biologie végétale (P.C.B.).
CAGNIARD	T Géophysique appliquée.	PIAUX	T Chimie (M.P.C.).
CHAMPETIER ..	T Chimie macromoléculaire.	BRUN	T Mécanique théorique des fluides.
CUVILLIER	T Micropaléontologie.	LEDERER	T Chimie biologique.
JUNG	T Pétrographie.	M ^{me} DUBREIL ..	T Mathématiques (Agrég.).
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique.	M ^{me} LELONG ...	T Mathématiques (E.N.S.).
WIEMANN	T Chimie organique et structurale.	BELLAIR	T Géologie (S.P.C.N.).
JACQUINOT ...	T Spectroscopie et physique céleste (Orsay).	COTTE	T Physique électricité.
VASSY	T Physique de l'atmosphère	DUBOIS (J.E.)	T Chimie organique.
DESTOUCHES ..	Théories physiques.	LAMOTTE	T Zoologie (E.N.S.).
AMIEL	T Chimie générale (P.C.B.).	MICHEL	T Chimie minérale (Orsay).
HOCART	T Minéralogie et Cristallo.	OLMER	T Energétique générale.
J.-P. MATHIEU ..	T Physique Optique.	ROUAULT	T Electricité (Orsay).
COUTEAUX	T Biologie animale (P.C.B.).	GAUTHIER	T Mécanique appliquée.
MAY	T Zoologie (Orsay).	BACHEWITZ ...	T Chimie-Physique.
CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie.	BROSSEL	T Physique atomique.
		BUSER	T Physiologie comparée.
		CAMUS	T Biologie végétale BMPV.
		CASTAING	T Phys. II Thermod. (Orsay).

CURIEN	T	Minéralogie et Cristallog.	TORTRAT	T	Caicule des Probabilités.
MOYSE	T	Physiologie végétale.	CAULLEUX		Géologie (SPCN).
NOIROT	T	Evolution des êtres org.	MAGNAN	T	Physique SPCN.
PANNETIER	T	Chimie générale.	DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliq. à la chimie.
POSSOMPES	T	Zoologie.			Théorie et à la Phys. Nucléaire.
PULLMANN	T	Chimie quantique.			Biologie Végétale SPCN
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité.	M ¹¹⁸ FOURCROY		
TONNELAT	T	Biologie physico-chimique.	M ¹¹⁸ CHOQUET-BRUHAT	T	Mécan. Analytique et méca. céleste.
VILLE	T	Econométrie.	M ¹¹⁸ VEIL		Physiologie Générale.
WILEMART	T	Chimie (P.C.B.).	LWOFF	T	Microbiologie.
DODE	T	Chimie (Orsay).	SIESTRUNCK	T	Mécan. Phys. et Expérim.
FREYMANN	T	Recherches Physiques.	LACOMBE	T	Métallurg. des métaux Nucléaires.
GUINOCHE	T	Biologie vég. SPCN (Orsay).			Physique PCB (Orsay).
ROLLET	T	Chimie minérale.	BROCHARD	T	CABANNES
M ¹¹⁸ JOSIEN	T	Chimie SPCN.	LESIEUR	T	Mathématiques I (Orsay).
CHEVALLEY	T	Géométrie algèb. et théor. des groupes.	MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
ARNOULT	T	Electronique (Orsay)			Géographie phys. et Géolog. Dynamique.
CHAPELLE	T	Physique (Orsay)	CAIRE		
DELANGE	T	Mathématiques I (Orsay)	COMOLET	T	Mécanique des fluides.
DENY	T	Mathématiques Générales (Orsay).	CORABOEUF		Physiologie animale (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théor. des fluides.			Physique de l'exosphère.
LUCAS G.	T	Géologie	DELLOUE		Botanique II (Orsay).
ALLARD	T	Chimie Physique	GORENFLOT		Biologie animale PCB.
BERTHELOT	T	Phys des particules Fond.	HOULLON		Chimie SPCN (Orsay).
BRICART	T	Météor. et Phys. de l'Atmosphère.	JULLIEN J.	T	Technique Math. de la Physique (Orsay).
M ¹¹⁸ ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie.	OLIVIER		Antropologie.
FRIEDEL	T	Physique des Solides (Orsay).	NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
M. JULIA	T	Etudes des Moléculaires naturelles complexes.	BLANC-LAPIERRE	T	Physique ENS (Orsay).
LENDER	T	Biologie Anim. SPCN (Orsay).	CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay).
MAGAT	T	Physico-Chimie des radioéléments.	KAHANE	T	Mathématiques (Orsay).
M ¹¹⁸ QUINTIN	T	Electrochimie	SAMUEL	T	Mathémat. ENS féminines.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.	KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay).
BENOIT	T	Physiol. anim. (Orsay).	THIRY	T	Mécanique céleste.
DE POSSEL	T	Analyse numérique.	ABELES		Physique SPSCN.
CHARLOT	T	Chimie analytique.	AMAT		Physique PCB.
LEMEET	T	Physiol. Vég. BMPV (Orsay).	AUBOIN		Géologie.
GUERIN	T	Chimie MPC (Orsay).	M ¹¹⁸ BENOIT-GUEUTAL		Physique Nucl. et radioactivité.
CHATELET M.	T	Chimie PCB.			Biologie marine (Villefranche-sur-Mer).
JEAN	T	Physique Nucléaire (Orsay).	BOUGIS		
MATTLER	T	Physique SPCN.	BRUHAT	T	Mathématiques MPC.
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).	BRUNN	T	Géologie historique (Orsay).
BERTEIN	T	Electronique (Orsay).			Physique MGP (Orsay).
BOUSSIÈRES		Chimie des radioéléments. (Orsay).	CHABBAL	T	Mathémat. Propé (Orsay).
M ¹¹⁸ COUTURE	T	Thermodynamique et Méc. Physique.	DEHEUVELS		Physique théorique (Orsay).
ELLENBERGER	T	Géologie des grandes régions du globe.	D'ESPAGNAT		Géologie SPCN.
FRANC	T	Biologie animale PCB.			Génétique.
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).	FURON	T	Biologie végétale PCB.
STOLKOWSKI	T	Physiologie végétale.	M ¹¹⁸ GANS		Physique (CUS Orléans)
ACHER		Chimie Biol. (Orsay).	GENEVES		Pétrographie.
BAUDOIN		Biologie animale PCB.	GUILBERT	T	Biologie générale.
BEAUMONT		Biologie animale SPCN	HUPE	T	Analyse numérique.
BLAMONT	T	Géophysique ionosphère.	HOLLANDE		Chimie PCB.
BOURREAU		Botanique.	LIONS		Physique propédeutique
CURIE D.		Physique MGP.	MAITTE		Géologie appliquée.
DURAND-DELGA	T	Géologie.	MEYER		Biologie générale.
FREON	T	Chimie organique (Orsay)	NICOLAS		Pétrographie.
HELLER	T	Physiolog. végétale.	PANIGEL	T	Mécanique théor. des fluides.
			RAVIER		Electronique.
			ROSEAU	T	Chimie P.C.B.
					Electronique.
			ROUBINE	T	Théories Physiques.
			SILBER		
			UEBERSFELD		
			YVON		

A mon Maître

Monsieur le Professeur R. FREYMANN

Hommage de respectueuse reconnaissance.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MES ENFANTS



INTRODUCTION

0. 1. — BUT DE CE TRAVAIL

Dans le cadre des recherches entreprises au laboratoire du Professeur Freymann à Rennes, ce travail a eu pour but l'étude de l'influence des défauts de réseau sur les propriétés diélectriques des solides.

Dès leur introduction, les notions d'ions interstitiels (Frenkel 1926 [20]) et de vacances d'ions (Schottky 1930 [83] [84]) avaient eu un succès considérable : elles permettaient enfin d'expliquer les phénomènes de transport dans les cristaux ioniques « purs ». Par la suite, l'étude de l'influence d'impuretés aliovalentes a permis de préciser bien des points de la théorie des cristaux ioniques et de celle des semi-conducteurs. Si l'étude des défauts de réseau a suscité un nombre considérable de travaux basés sur l'examen de la conductivité en courant continu, il a fallu attendre 1948 pour que soit nettement mis en évidence l'intérêt des mesures dans des champs alternatifs : A cette époque, sont parues les premières publications de Breckenridge [6] sur l'absorption hertzienne des halogénures alcalins et celles de M. et R. Freymann [21] relatives aux oxydes d'uranium. Ces premiers résultats demandaient à être étayés par des expériences nombreuses et reproductibles ; il fallait préciser pour chaque solide particulier, quels défauts étaient justiciables de l'étude hertzienne et établir des relations quantitatives entre les caractéristiques de ces défauts (nombre, énergie d'activation...) et l'intensité des phénomènes observés.

Dans ce but, nous avons étudié les propriétés diélectriques d'un cristal ionique : le chlorure de sodium et celles d'un semi-conducteur : le sélénium. Nous avons fait quelques observations préliminaires dans le cas du bore, des oxydes de cuivre et du phosphure de zinc.

0. 2. — ETUDE DU CHLORURE DE SODIUM

Dans le cas du Na^+Cl^- , nous avons cherché à observer une absorption hertzienne qui puisse être attribuée de façon indubitable à des « couples de vacances » [vacance de sodium, vacance de chlore] soit $[\square\bigcirc]$ en position de proche voisinage. Si Breckenridge [6] et alt. [49] [73] avaient signalé de tels phénomènes, plusieurs autres chercheurs les mettaient en doute [9] [40]. Puis nous avons étudié des produits dopés avec des impuretés

divalentes après avoir montré que le complexe dipolaire [ion $\text{SO}=\text{O}$ vacance de chlore] soit $[\text{SO}=\text{O}]$, était à l'origine d'une bande d'absorption « Debye », nous avons commencé une étude quantitative des phénomènes observés, basée sur la théorie de Lidiard [56]. Confirmant d'autres travaux, nous avons observé l'absorption du complexe [ion Pb^{++} , vacance de sodium] soit $[\text{Pb}^{++}]$ et comparé ses caractéristiques à celles du dipôle $[\text{SO}=\text{O}]$

0. 3. — ETUDE DU SELENIUM

Dans le cas des semi-conducteurs par contre, l'existence des bandes d'absorption hertzienne peut, suivant le cas, être d'origine ionique ou électronique [22], ou être due à l'hétérogénéité du diélectrique. Nous avons examiné le cas du sélénium. Car, si l'étude des propriétés physiques de cet élément a suscité un nombre considérable de travaux depuis près d'un siècle, leur interprétation laisse souvent encore à désirer.

Divers auteurs [30] [43] [84] se sont intéressés aux propriétés diélectriques des redresseurs au sélénium, nous avons, pour notre part, observé des bandes d'absorption d'allure Debye caractéristiques de la masse du produit et montré que ces bandes sont caractéristiques de défauts apparus lors de la cristallisation.

L'irradiation visible ou infra-rouge nous a permis de mettre en évidence un *phénomène photodiélectrique nouveau* dont nous avons étudié les caractéristiques. Nous avons recherché l'influence du dopage avec du thallium étendant au domaine hertzien les observations de Nijland relatives à la conductivité [72].

Nous avons effectué la presque totalité de ces travaux *avec des poudres microcristallines*, cette technique permettant l'étude de concentrations en impuretés bien supérieures à celles admissibles dans des monocristaux. Nous espérons rappeler ainsi que l'étude des poudres peut compléter utilement celle des monocristaux.

CHAPITRE I

I - RELATIONS ENTRE DEFAUTS DE RESEAU ET PROPRIETES DIELECTRIQUES : TRAVAUX ANTERIEURS

I. I. — ASPECTS DIVERS DU PROBLEME DES DEFAUTS DE RESEAU EN PHYSIQUE DU SOLIDE

Dans sa classification basée sur l'examen de l'ensemble des propriétés thermiques, électriques, magnétiques et chimiques des solides, Seitz [85] distingue les métaux, les cristaux ioniques, les cristaux de valence, les cristaux moléculaires et les semi conducteurs. Les solides réels présentent d'une façon plus ou moins nette les propriétés de ces solides typiques.

En outre, si les cristaux réels ont bien en moyenne l'architecture absolument régulière du cristal parfait, ils possèdent toujours des *imperfections*, ou défauts de réseau. Seitz a montré que les défauts pouvaient être décrits par l'assemblage d'un nombre plus ou moins important de *défauts ponctuels primaires* dont il existerait six types : phonons, électrons ou trous libres, excitons, atomes vacants ou interstitiels, atomes étrangers, dislocations.

Au cours de notre travail, nous avons étudié :

— *certains défauts primaires* : vacances de cations et d'anions, responsables de la conductivité en continu ou de l'absorption hertzienne en basse fréquence du chlorure de sodium. Trous responsables des phénomènes analogues observés avec Se, B, Cu_2O ; ces défauts étant porteurs de charge électrique, nous les appellerons des *porteurs libres*.

— *certains défauts plus complexes* formés par union de 2 défauts primaires porteurs de charges de signes opposés, nous les appellerons porteurs liés ou :

.couples (vacance de sodium-vacance de chlore) soient $[\square\bigcirc]$

.complexes dipolaires dus à l'attraction par un ion impureté divalent d'une vacance « complémentaire ». Dans le cas de Na^+Cl^- , la vacance complémentaire d'un cation impureté C^{++} est la vacan-

ce de sodium $\square$, alors que la vacance de chlore $\bigcirc$ est le complément de tout anion impureté divalent $A=$, d'où les deux types de complexes possibles : $[C^{++}\square]$ et $[A=\bigcirc]$.

.centres accepteurs de Cu_2O (vacance de $Cu^+ +$ trou).

Si les défauts ont des aspects très variés, les méthodes d'étude sont aussi très nombreuses et leur efficacité varie avec le type de défaut étudié. L'étude des propriétés diélectriques peut être particulièrement fructueuse dans certains cas.

1. 2. — PORTEURS LIBRES, PORTEURS LIES ET PROPRIÉTÉS DIELECTRIQUES

Macroscopiquement, il est possible d'interpréter les phénomènes observés, une fois admise l'existence des porteurs libres et des porteurs liés.

Porteurs libres. La densité du courant total qui traverse un diélectrique isotrope de constante diélectrique statique ϵ'_s de conductivité γ soumis à l'action d'un champ électrique E de pulsation ω est :

$$(1) \quad \vec{i}_T = j \omega \epsilon_0 (\epsilon'_s - j \frac{\gamma}{\epsilon_0 \omega}) \vec{E} = j \omega \epsilon_0 (\epsilon'_s - j \epsilon''_c) \vec{E} = j \omega \epsilon_0 \epsilon \vec{E}$$

Dans un diagramme logarithmique ($\log \epsilon''$, $\log \nu$) les pertes par conductivité $\epsilon''_c = \frac{\gamma}{\epsilon_0 \omega}$ sont représentées par une droite de pente — 1.

Porteurs liés. La contribution de la polarisation d'origine électronique et de la polarisation due aux vibrations des atomes (ou des ions) s'évalue par l'égalité $\epsilon_\infty - 1 = n^2 - 1$ dans l'infrarouge lointain.

La présence de dipôles (porteurs liés) se traduit par l'inégalité $\epsilon'_s > \epsilon'_\infty$. Par l'introduction d'un temps de relaxation macroscopique τ (ne préjugant en rien du mécanisme de polarisation) Pellat [74] avait obtenu la contribution dipolaire à la permittivité :

$$(2) \quad \epsilon'_s - \epsilon'_\infty = \frac{\epsilon'_s - \epsilon'_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3) \quad \epsilon''_D = (\epsilon'_s - \epsilon'_\infty) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

(2) et (3) sont généralement appelées *équations de Debye*, car elles se retrouvent dans la théorie moléculaire de la polarisation diélectrique de Debye (13).

En général, les pertes hertziennes totales ϵ''_T sont dues à ces deux causes :

$$(4) \quad \epsilon''_T = \epsilon''_c + \epsilon''_D = \frac{\gamma}{\epsilon_0 \omega} + (\epsilon'_s - \epsilon'_\infty) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

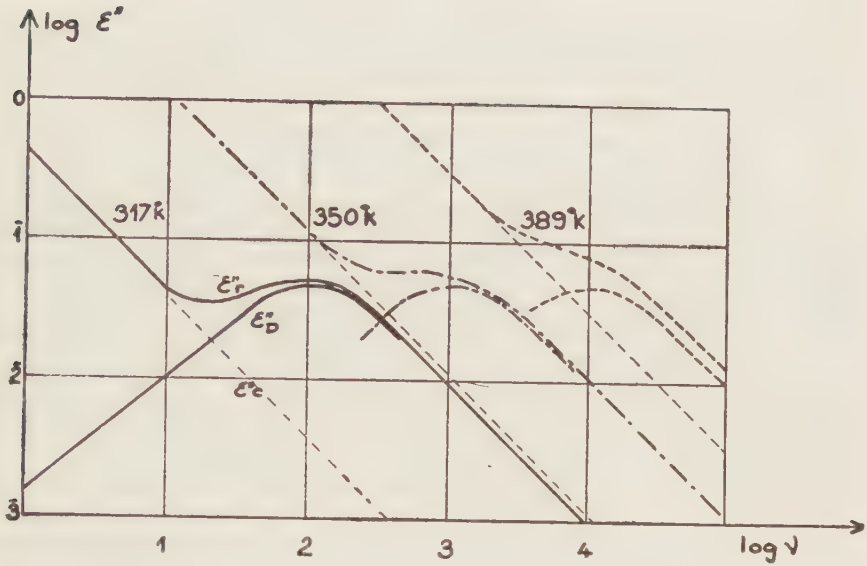


Fig. 1,1. — Exemple de séparation de ε''_c et ε''_D dans les cas où les énergies d'activation sont $U_c = 1,0$ eV et $U_D = 0,8$ eV

Les pertes dipolaires étant prépondérantes en H.F. et les pertes par conductivité en B.F., il est facile de les séparer dans le diagramme ($\log \varepsilon''$, $\log \nu$) en extrapolant la droite de pente -1 correspondant à ε''_c (fig. 1, 1).

Les équations [2] et [3] sont les équations paramétriques d'un cercle dans la représentation $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ dite de Cole et Cole [12] (courbe a de la fig. 1, 2).

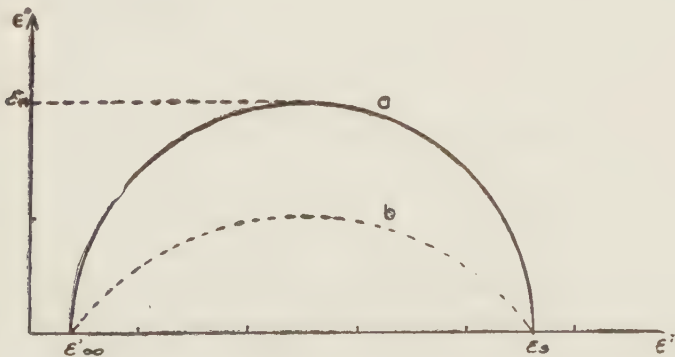


Fig. 1,2. — Représentation de Cole et Cole [12]

En général, au lieu du demi-cercle de la fig. 1, 2 (a), on observe un arc sous tendu par un angle inférieur à π , fig. 1, 2 (b). Ce fait est attribué à une distribution des temps de relaxation autour de la valeur moyenne τ .

Hétérogénéité des diélectriques. Polarisation interfaciale.

[26] [32] [43] [44] [46] [48] [59] [82] [90] [93] [95]

Un phénomène nouveau est prévisible si l'un des types de porteurs (ou les 2) ne peut parvenir librement jusqu'aux électrodes et s'y décharger, soit à cause de l'hétérogénéité dans sa masse du diélectrique (effet Maxwell-Wagner), soit par suite de l'apparition d'une couche de blocage sur les électrodes (polarisation interfaciale). L'étude théorique ou pratique de tels systèmes hétérogènes se traduit souvent par des variations de permittivité analogues à celles représentées par les équations (2) et (3). Une étude de monocristaux en fonction de l'épaisseur doit permettre de trancher entre absorption dipolaire et absorption par hétérogénéité [26].

1. 3. — ETUDE DES DEFAUTS DU CHLORURE DE SODIUM RESPONSABLES DE LA CONDUCTIVITE ET DES PARTICULARITES DES PROPRIETES DIELECTRIQUES

1. 3. 1. — RAPPELS THEORIQUES [57] [58]

1. 3. 1. 1. — *Conductivité intrinsèque.* La partie ϵ''_0 des pertes hertziennes due aux porteurs libres est proportionnelle à la conductivité en courant continu γ . Au dessous de la température de fusion T_F (fig. 1, 3) et jusqu'à une température T_C (variable mais $< 750^\circ K$), la conductivité d'un cristal de Na Cl « pur » (moins de 10^{-5} at.g d'impuretés aliovalentes par mole) est due aux *défauts thermiques* dits de *Schottky* : vacances de Na^+ et de Cl^- en nombres égaux. Les vacances de Na^+ étant les plus mobiles, cette *conductivité intrinsèque totale* γ_T est à forte prédominance cationique.

La concentration C_0 en vacances intrinsèques est :

$$C_0 = C_{te} \exp (-W_s/2kT)$$

Dans Na^+Cl^- , on a toujours $c_0 \ll 10^{-4}$

$$(5) \quad \gamma_T = \gamma_{\square}^I + \gamma_{\circ}^I \quad \gamma_{\square} = \frac{K N' e^3 a^3}{kT} \nu_0 \exp \left[- \left(\frac{W_s}{2} + U_{\square} \right) / kT \right]$$

W_s énergie de formation d'une paire de défauts de Schottky.

$U_{\square}$ énergie d'activation nécessaire à un ion Na^+ pour sauter dans la vacance voisine. ν_0 fréquence de vibration des ions au voisinage de la vacance.

N' nombre d'ions Na^+ ou Cl^- par unité de volume.

K constante [71], les diagrammes $\log (\gamma_T)$, $1/T$ ou $\log (\varepsilon''_0 T)$, $1/T$ sont alors des droites de pente $-\left(\frac{W_s}{2} + U\right)/k$. □

1. 3. 1. 2. — *Conductivité extrinsèque*. Si, dans certains cas, on peut expliquer la conductivité de cristaux ioniques aux températures inférieures à T_c , à partir des hypothèses de Smekal [88] (conductivité de surface) ou de Jost [45] (équilibre gelé de défauts thermiques), pour les halogénures alcalins, l'hypothèse de Koch et Wagner [47] d'une *conductivité régie par les impuretés aliovalentes* est confirmée par l'expérience. Une étude complète de cette conductivité extrinsèque peut être envisagée en quatre étapes de complexité croissante.

1^{re} étape — Impuretés et vacances complémentaires sans interaction.

Nous désignerons par $C = N_i/N$ la concentration molaire en impuretés : N_i nombre d'impuretés et N nombre d'ions Na^+ (ou Cl^-) par mole de volume V .

Chaque cation C^{++} se substitue à un Na^+ et fait apparaître, pour maintenir la neutralité électrique, une vacance « complémentaire » □. Si bien que pour $C > 10^{-4} > C_0$, à toute température la concentration en □ est égale à C .

La conductivité est alors proportionnelle à c et à μ □ mobilité des vacances de Na^+ :

$$(6) \quad \gamma_{eT} \approx \gamma_e = \frac{N_{ec}}{V} \mu_{\square} = \frac{C_{te}}{T} \exp \left[-\frac{U}{kT} \right] \quad \square$$

les diagrammes $\log (\gamma_T)$, $1/T$ ou $\log (\varepsilon''_0 T)$, $1/T$ donnent $U = 0,8 \pm 0,05$ eV. [19] [54] [60]. □

Dissolution d'anions divalents $A^{=}$. L'étude théorique montre que γ décroît lorsque C croît, jusqu'à une valeur C_m [58], ensuite γ augmente à nouveau et lorsque $C \gg C_m$, γ_{eT} est proportionnel à C et à μ_0 , ce qui permettrait de déterminer U relatif à la ○

vacance de chlore. Ceci n'a pu être confirmé expérimentalement pour $K^+ Cl$. [80].

2^e étape. — Association des impuretés et des vacances complémentaires [1] [14] [79]

En réalité impuretés et vacances complémentaires se comportent dans le réseau de NaCl comme des charges élémentaires de signes opposés, et par suite de l'attraction coulombienne ont tendance à s'associer pour donner des *complexes dipolaires* $[C^{++} \square]$ ou $[A=\bigcirc]$. Pour une concentration C en impuretés, il existe C_p complexes et $C(1-p)$ défauts libres de chaque signe. A température fixe, p *facteur d'association* croît avec C ; à concentration C fixe, p diminue quand T augmente. [57] [58].

Si U_{ass} est l'énergie d'association et $C \gg C_0$.

$$(7) \quad C_p = 12 C^2 (1-p)^2 \exp (U_{ass}/kT)$$

la conductivité γ_T diminue, étant proportionnelle à $C (1-p)$, quant aux complexes nous verrons qu'ils donnent une absorption dipolaire.

3^e étape. — Précipitation des impuretés.

La solubilité des impuretés dans le cristal est fonction de l'énergie de dissolution U_d . Les impuretés ont tendance à précipiter à basse température si U_d est élevée, la concentration des impuretés « dissoutes » C' devient inférieure à C . La pente de $\log (\gamma T)$, $1/T$ permettrait alors de déterminer U_d par différence. [34] [58]. (Fig. 1, 3).

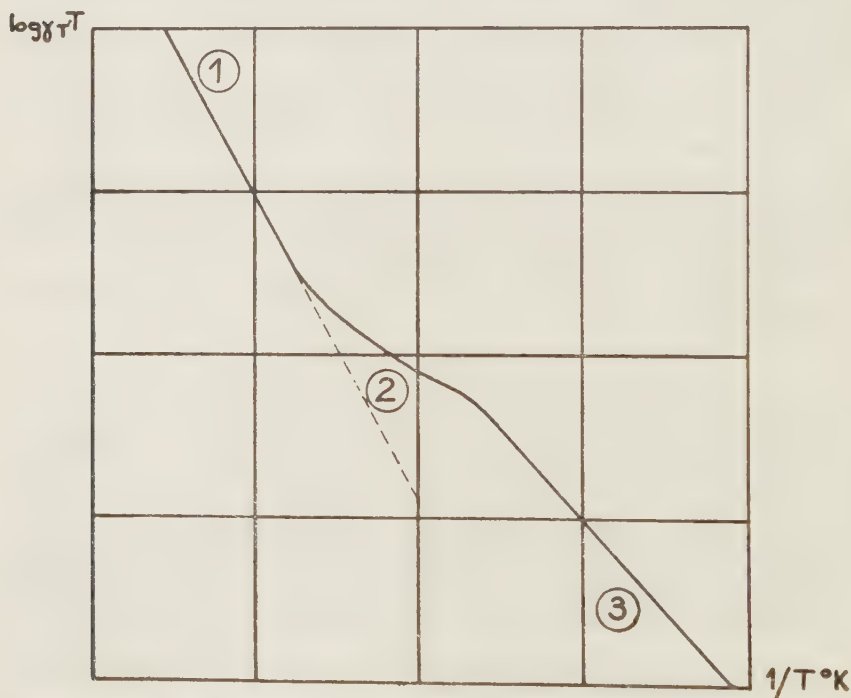


Fig. 1,3. — Variation de la conductivité en fonction de la température

- 1 zone intrinsèque : pente $-(W_{s/2} + U_{\square})$
- 2 zone extrinsèque : pente $-U_{\square}$
- 3 zone de précipitation : pente $-(U_{\square} + U_{d/2})$

4^e étape. — Interactions entre défauts « libres ».

Etendant la théorie des électrolytes de Debye-Hückel aux cristaux ioniques, Lidiard [57] [58] a généralisé les résultats précédents en tenant compte des interactions entre les défauts libres. De cette théorie résulte : 1) une variation plus rapide du facteur

d'association p en fonction de C ou T , que celle prévue à partir de la loi d'action de masse.

2) l'existence d'une zone de dispersion analogue à celle observée dans le domaine décimétrique pour les solutions aqueuses d'électrolytes, d'où une contribution ε'_{DH} à ε' .

Ainsi, nous avons calculé que si $p = 0,5$, $C = 10^{-3}$, $U_{ass} 0,2$ eV à $400^\circ K$, $\varepsilon'_{DH} = 1,5 \cdot 10^{-2}$ alors que $\varepsilon'_{dip} = 30 \cdot 10^{-2}$, comme il semble que dans nos expériences le facteur d'association soit important, nous n'avons pu mettre en évidence l'influence de ce phénomène qui ne semble pas avoir fait l'objet de recherches expérimentales jusqu'à présent.

Dans une étude des pertes en fonction de la fréquence, si le

terme $\varepsilon''_c = \frac{\gamma}{\varepsilon_0 \omega}$ doit être multiplié par un facteur correctif

compliqué, la pente de $\log \varepsilon''_c$, $\log \nu$ reste voisine de -1 .

1. 3. 1. 3. — Contribution des couples et des complexes à la permittivité des halogénures.

Point de vue théorique.

Hypothèses de Breckenridge. — Il prend le cas simple de dipôles $[\alpha \beta]$ de moment électrique $\mu_0 = Z e a$ qui ont deux orientations possibles, états A et B. Le passage d'une orientation à l'autre exige l'énergie d'activation U . L'application du champ électrique E modifie la répartition en favorisant l'une des orientations, d'où une polarisation du milieu. [6] [7].

Pour relier la constante diélectrique à la polarisation, Breckenridge admet la validité de la relation de Clausius-Mosotti et des équations de Debye (3) (4). Dans ce cas, la fréquence ν_c du maximum de ε''_{dip} à la température T est reliée à la fréquence de vibration du réseau ν_0 par :

$$\nu_0 = \frac{\nu_0}{2\pi} \frac{\varepsilon_\infty + 2}{\varepsilon_s + 2} e^{\frac{-U/kT}{e}} = A e^{\frac{-U/kT}{e}}$$

où A est donc de l'ordre de 10^{13} dans NaCl.

Le fait nouveau est que le dipôle est constitué non par une molécule mais par le couple de vacances $[\square \bigcirc]$, la réorientation étant due au saut de $\square$ autour de la vacance de chlore $\bigcirc$:

(Processus I). Dans un cristal de volume V contenant N_i tels couples l'absorption dipolaire a pour valeur :

$$\varepsilon''_{dip} = \frac{N_i (ea)^2}{V 18 \varepsilon_0 kT} (\varepsilon_s + 2) (\varepsilon_\infty + 2) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Dans les cristaux contenant un cation impurité M^{++} , 3 autres processus créent de nouvelles bandes d'absorption :

(Processus II) : réorientation de couples $[\square \bigcirc]$ autour de M^{++}

(Processus III) : réorientation avec la probabilité W_1 de M^{++} par échange de position entre la lacune et l'un des 11 ions Na^+ voisins de M^{++} .

(Processus IV) : réorientation avec la probabilité W_2 de M^{++} par échange de position entre l'impureté et la vacance.

A chaque processus correspond un temps de relaxation différent.

Théorie de Lidiard. — Lidiard a traité le cas des halogénures contenant des ions divalents donc des complexes $[M^{++} \square]$. [56] [57].

Complexes normaux : M^{++} et $\square$ à la distance $a\sqrt{2}$ (fig. 1,4). Lidiard généralise le modèle de Frohlich pour les équations de Debye, modèle qui suppose des charges ayant deux positions d'équilibre séparées par une barrière de potentiel. La vacance $\square$ a alors douze positions également probables autour de l'ion M^{++} (fig. 1,4).

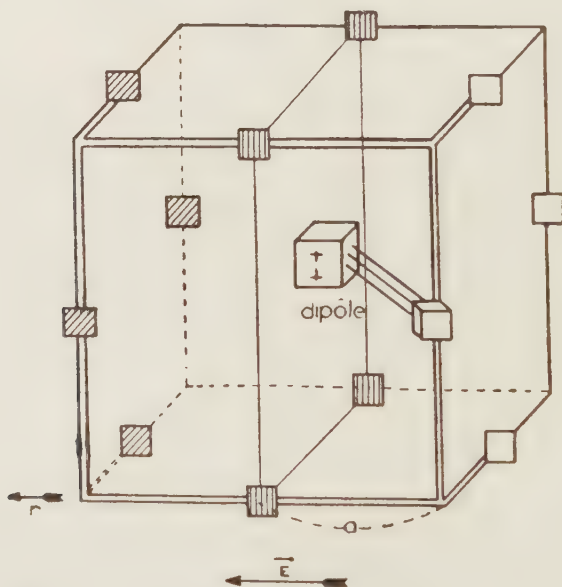


Fig. 1,4. — Complexe $M^{++} \square$ dans Na^+Cl^- solide.

Pour étudier la polarisation sous l'influence du champ appliqué E , Lidiard admet que :

— comme l'ont montré Mott et Gurney [71], le champ qui intervient pour modifier la répartition des dipôles est le champ macroscopique interne E et non un champ de Lorentz ; le temps de relaxation macroscopique se confond alors avec le temps de relaxation moléculaire.

— les deux mécanismes III et IV se combinent pour donner

$$\text{un temps de relaxation unique } \tau = \frac{1}{2 (w_1 + w_2)}$$

— il faut tenir compte du facteur d'association entre M^{+} et $\square$.

L'absorption devient :

$$\varepsilon'' = \frac{N_i p}{V} \frac{2 e^2 a^2}{3 \varepsilon_0 k T} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

et si C est la concentration molaire en impuretés le maximum de ε'' :

$$\varepsilon''_M = \frac{N_i p}{V} \frac{a^2 e^2}{3 \varepsilon_0 k T} = 1,23 \cdot 10^5 \frac{C p}{T_M}$$

Il fait remarquer que la largeur à mi-hauteur de la courbe

$\varepsilon''(T)$ correspond à $\Delta T > \frac{T_M}{10}$, T_M température du maximum de ε'' .

Avec ces hypothèses, pour le même nombre de dipôles, l'absorption est plus faible que celle prévue par Breckenridge de la

quantité $\frac{(\varepsilon'_s + 2)(\varepsilon'_\infty + 2)}{3}$, environ 20 pour NaCl

— *Complexes excités.* — Au lieu des positions de proche voisinage (positions 1 de la fig. 1, 5) la vacance peut occuper des positions plus éloignées, qui correspondent à des « états excités » du complexe.

Les complexes d'ordre 2 (position 2) provoquent un léger étalement de la largeur des courbes d'absorption ($\approx 10\%$).

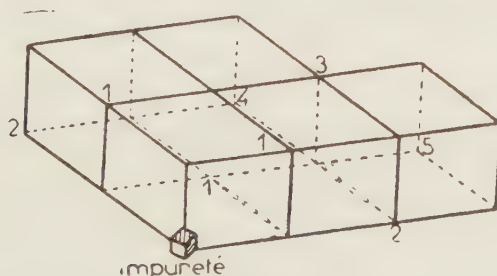


Fig. 1.5. — Complexes excités dans Na^+Cl^- solide.

— les complexes d'ordre 3 donnent naissance à une nouvelle bande d'absorption caractérisée par le temps de relaxation

$$\tau_3 = \frac{1}{w_3} \text{ et dont l'intensité est } \varepsilon''_{M3} = \varepsilon''_{M1} \times \frac{2}{9} \exp - (U_1 - U_3)/kT$$

dans le cas où l'on supposerait un même nombre de dipôles d'ordre 1 et 3.

Or $U_3 < U_1$ donc $\varepsilon''_{M3} < \varepsilon''_{M1}$. La contribution des complexes d'ordre plus élevés devient négligeable.

— *Application au cas des couples de vacances.*

Afin de connaître l'intensité de la contribution de tels dipôles à l'absorption Debye, nous avons étendu aux couples de vacances le calcul fait par Lidiard [56] pour les complexes $[C^{++} \square]$. Pour cela, nous avons recherché la polarisation due aux couples en supposant que le champ électrique est disposé comme sur la figure 1, 6 par rapport au cube élémentaire.

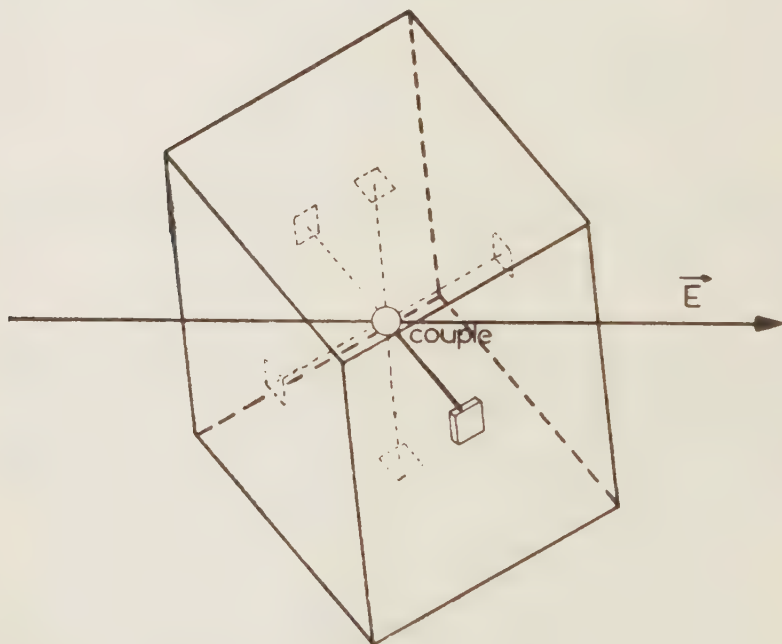


Fig. 1,6. — Couple de vacances dans Na^+Cl^- .

La contribution des couples à ε''_{MAX} est égale à :

$$\varepsilon''_{MAX} = 0,6 \cdot 10^5 \frac{C}{T}$$

C étant leur concentration d'où à 500°K, $\varepsilon''_{MAX} = 120$ C, soit la moitié de ce qu'on obtient avec la même concentration de complexes.

1. 3. 2. — *RESULTATS EXPERIMENTAUX ANTERIEURS*

Halogénures « purs ». C'est à Breckenridge que l'on doit les premiers travaux expérimentaux relatifs à l'absorption hertzienne de *monocristaux* d'halogénures alcalins. La majorité de ses expériences a été effectuée à fréquence fixe et température variable, ce qui complique leur interprétation, par suite de l'intervention de la conductivité variable avec la température.

Breckenridge [6] [7] a cru mettre en évidence l'absorption des couples $[\square \bigcirc]$ sur des cristaux purs ayant subi la trempe.

L'intensité très faible des absorptions observées (souvent de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales), leur large incompatibilité avec la théorie (voir 58) et § 1. 3. 1) font que ces résultats ont été très controversés. Des chercheurs japonais ont cru les confirmer [49] [73], par contre de nombreux autres auteurs [9] [33] [40] n'ont pu les reproduire.

Halogénures contenant des cations divalents.

Breckenridge a aussi réalisé les premiers travaux sur ce sujet [6] [7]. Si certaines des nombreuses bandes d'absorption observées sont sujettes aux mêmes critiques que précédemment, il est incontestable que plusieurs spectres d'absorption présentent des maxima nets dont l'intensité augmente avec la concentration en impuretés (ex. Mn^{++} dans $NaCl$). Par la suite, plusieurs chercheurs ont confirmé l'existence de l'absorption dipolaire de $NaCl$ contenant des ions Ca^{++} ou Mn^{++} , ainsi Haven [33] Jacobs [42], Matumara [61], Dryden et al. [16] [17] ont confirmé l'existence de tels phénomènes pour d'autres halogénures, et ont signalé la possibilité de deux bandes d'absorption.

Si ces travaux ont permis de préciser les énergies d'activation des complexes $[M^{++}\square]$, ils n'ont pu permettre une comparaison quantitative des résultats théoriques et expérimentaux.

Halogénures contenant des anions divalents.

A part notre travail, il n'existe pas de recherches sur l'influence des anions divalents dans les halogénures alcalins [63] [64].

Dans le cas de $AgBr$, Busse et Teltow [10] ont signalé une absorption hertzienne à très basse température qu'ils attribuent aux complexes $[Se = - Ag^+ \text{ interstitiel}]$.

1. 4. — *DEFAUTS DE RESEAU, CONDUCTIVITE ET PROPRIETES DIELECTRIQUES D'UN SEMI-CONDUCTEUR : LE SELENIUM HEXAGONAL*

1. 4. 1. — *PROPRIETES ELECTRIQUES ET DIELECTRIQUES DES SEMI-CONDUCTEURS*

— Propriétés électriques.

Comme les semi-conducteurs peuvent se rattacher à des solides de types très divers (de valence, ionique, moléculaire) les

défauts à envisager sont aussi de types très différents. Pour les produits « purs » (concentration en impuretés très inférieure à 10^{-4}), les mesures de conductivité révèlent l'existence de deux régions : une *région intrinsèque* caractéristique des défauts d'origine thermique du produit pur (électrons et trous en concentrations égales), caractérisée par l'énergie d'activation intrinsèque E_i , une *région extrinsèque* (sinon plusieurs) qui se manifeste à des températures plus basses et est caractéristique de la présence d'impuretés. Suivant le type d'impuretés, donatrice ou acceptrice, la conductivité donne l'énergie d'activation E_d ou E_a nécessaire pour provoquer le déplacement des électrons ou des trous. L'effet Hall, la diffusion de traceurs radioactifs, l'absorption lumineuse ou la luminescence permettent de contrôler et compléter ces résultats.

— Propriétés diélectriques.

Expérimentalement, les travaux sur l'absorption diélectrique des semi-conducteurs sont très dispersés, à cause de la diversité des phénomènes possibles. Néanmoins, on retrouve 3 mécanismes principaux responsables de particularités diélectriques :

(1) la conductivité due aux *porteurs libres* (électrons ou trous) ; l'étude en courant alternatif des pertes permet de remédier partiellement aux difficultés dues à la polarisation en courant continu.

(2) les phénomènes d'hétérogénéité, soit entre grains de conductivités différentes : Maxwell-Wagner [62] [93] Nijland [72] soit par polarisation des électrodes : Mac Donald [59] Iaffé [43].

(3) l'absorption dipolaire pour laquelle divers mécanismes peuvent être invoqués [22] [25] [91]

— mécanisme par « centre coloré » (vacance d'ion piégeant un électron ou un trou).

pour Frohlich [25] de tels dipôles ne peuvent exister que si l'électron trouve des positions d'énergies équivalentes autour d'un centre attractif et si ces positions sont stabilisées par de faibles déformations du réseau.

Dans ZnO, R. Freymann attribue certaines bandes à la présence de vacances d'oxygène ayant piégé un électron près d'un Zn⁺ [23].

— mécanisme de conduction embryonnaire.

Volger [91] suggère que dans les semi-conducteurs à basse température, les électrons piégés par les donneurs (ou les trous des accepteurs) donnent naissance à une bande Debye, ainsi dans Fe₂O₃, le mécanisme $\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ donnerait à basse température ($T < 50^\circ \text{K}$) une absorption caractérisée par une très faible énergie d'activation $U = 0,005 \text{ eV}$.

D'un type analogue seraient les centres impuretés de valence différente tels Cu⁺ ou Al⁺⁺⁺ dans ZnO.

— mécanisme par vacance et centre impureté.

Ce sont en général les mécanismes complexes qui font intervenir les centre pièges des substances phosphorescentes [24] [28] [82].

1. 4. 2. — PROPRIETES PHYSIQUES DU SELENIUM

(Voir exposés généraux de Henisch [35] et Goudet [31].

Les propriétés photoconductrices du sélénium sont connues et utilisées depuis près d'un siècle et les redresseurs au sélénium depuis de nombreuses décades. Mais bien qu'il soit l'un des semi-conducteurs les plus anciennement utilisés, le sélénium est loin d'être le mieux connu.

D'une part, il est difficile de préparer des monocristaux, de l'autre la fabrication des redresseurs repose surtout sur... l'empirisme.

— Allotropie et structure.

Comme le soufre, le sélénium présente plusieurs variétés allotropiques, mais toutes par chauffage entre 400 et 500° K se transforment en la variété hexagonale.

Sélénium vitreux. Densité 4,25.

Le sélénium est le seul élément qui puisse exister stable, à l'état vitreux, à la température ambiante. Il a une structure de haut polymère : il comporte des micelles formées de grandes molécules en chaînes comprenant de 100 à 1 000 atomes [52] noyées dans un produit formé d'anneaux fermés Se_8 orientés au hasard [69] [76].

Se rouge monoclinique. Densité 4,50. Il est formé de petites molécules à huit atomes de Se (disposées soit en anneaux fermés, forme α , soient en chaînes ouvertes, forme β [8]. C'est un isolant.

Se hexagonal (aspect métallique gris-noir, densité = 4,80). Il comporte de longues molécules formées de chaînes en hélice, [89] dont les axes sont parallèles et la symétrie d'ordre 3.

Chaque atome a deux plus proches voisins qui font partie de la même chaîne (liaison covalente) et quatre seconds plus proches voisins situés dans des chaînes adjacentes (liaison de Van der Waals-London). Ainsi s'explique l'anisotropie marquée de toutes les propriétés du sélénium hexagonal.

Par chauffage de la forme vitreuse, il se produit du sélénium hexagonal microcristallin composé de longs domaines ordonnés, séparés par des régions où les chaînes sont enchevêtrées. [50] [51].

Ce sélénium microcristallin étant la base de nombreuses applications pratiques, il est intéressant de connaître son processus de cristallisation.

— Processus de cristallisation du sélénium hexagonal.

Obtention de microcristaux. La taille moyenne des cristaux

dépend de plusieurs facteurs, mais particulièrement de la température de cristallisation T_{crist} , de la température de formation des germes T_{form} et de la présence d'impuretés. [41].

La vitesse de cristallisation maximum a lieu près de la température de fusion vers 483°K alors que la vitesse de formation des germes la plus grande a lieu vers 363°K , Cristallisé vers 363°K , le sélénium est formé de nombreux cristaux très petits, alors que cristallisé vers 483°K , il comporte des cristaux plus volumineux. [37] [41].

La présence d'impuretés affecte fortement la vitesse et l'aptitude à la cristallisation, métaux alcalins [51] et halogènes [52] favorisent la cristallisation, phosphore et arsenic l'inhibent [51]. Les alcalins agiraient en brisant les longues chaînes, de même que l'iode [36]. P et As par suite de leur valence différente de celle de Se favoriseraient l'enchevêtrement des chaînes de Se.

Obtention de monocristaux. — A partir de la phase vapeur se produisent des aiguilles monocristallines de l'ordre du millimètre (généralement maclées) [4]. Henkels [38] a obtenu des monocristaux en produisant dans un bain de produit fondu un gradient de quelques degrés de part et d'autre de la température de fusion.

— Propriétés optiques.

D'après les courbes d'absorption, la largeur de la bande interdite serait de l'ordre de 2,3 eV. La similitude des propriétés optiques des différentes variétés de sélénium montre que ces propriétés sont principalement déterminées par les chaînes de sélénium et peu influencées par la façon dont ces chaînes sont distribuées dans le solide [15] [35].

Le sélénium hexagonal présente un maximum de l'effet photoconducteur entre 0,7 et 0,8 μ pour des monocristaux [87] et vers 0,65 μ pour des plaques minces [29]. Le désaccord apparent est dû à la différence d'épaisseur des produits : dans les monocristaux, la lumière est absorbée sans traverser la totalité du cristal.

— Propriétés électriques.

Le liquide est semi-conducteur intrinsèque du type P : $E_i = 2,31$ eV.

Bien que les monocristaux n'aient pas trouvé d'applications pratiques, l'étude de leurs propriétés est indispensable pour comprendre celle des microcristaux.

Monocristaux.

Les quelques résultats des études effectuées sur des monocristaux sont loin d'être en accord quantitatif [4] [37] [95] ; ils ont permis néanmoins de mettre en évidence un certain nombre de caractéristiques communes.

1) La conductivité est du type P, d'après les mesures d'effet Hall [75] ou de pouvoir thermoélectrique [37].

2) Elle est plus grande suivant la direction de l'axe C que suivant les directions perpendiculaires ($\gamma_{//} > \gamma_{\perp}$).

Les valeurs mesurées pour γ sont assez dispersées :

$$2.10^{-6} < \gamma_{//} < 3.10^{-9} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \\ \text{et } 8.10^{-7} < \gamma_{\perp} < 6.10^{-9} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$$

3) La conductivité croît avec la différence de potentiel appliquée dès que celle-ci dépasse quelques volts. Cette variation de la conductivité avec le champ est fonction du temps.

4) Après un recuit à une température légèrement inférieure à la température de fusion, la conductivité peut se représenter par une loi exponentielle de la forme :

$$(3) \quad \gamma = \gamma_0 \exp (-E / 2 k T)$$

Les valeurs les plus fréquemment observées pour $E/2$ sont les suivantes :

— pour la conductivité parallèlement à l'axe C :

$$0,3 \text{ eV [4]} \quad 0,12 \text{ à } 0,17 \text{ eV [37]} \quad 0,13 \text{ eV [75]}$$

— pour la conductivité perpendiculairement à l'axe C :

$$0,15 \text{ eV pour } T < 340^\circ \text{K}$$

$$[4] \quad \text{et } 0,12 \text{ eV [37]}$$

$$0,8 \text{ eV pour } T > 340^\circ \text{K}$$

Donc, en général, les résultats semblent indiquer que le sélénium étudié est un semi-conducteur extrinsèque et le fait que des cristaux obtenus en présence d'impuretés différentes aient les mêmes énergies d'activation, serait en accord avec l'hypothèse de défauts de réseau survenus lors de la cristallisation : *il y aurait un niveau accepteur à 0,12 eV et un autre à 0,30 de la bande pleine*. Lehovec [55] n'a pu modifier la conductivité des cristaux en les faisant croître en présence d'halogènes.

5) Selon Henkels, la conductivité serait constante jusque vers 100 MHz et augmenterait au-delà.

Microcristaux.

La comparaison des résultats obtenus par les divers auteurs est rendue assez difficile, car la pureté des produits étudiés est souvent mal connue. Il semble que certaines impuretés soient actives même à des concentrations de quelques 10^{-6} (Tl, I, Hg).

Henkels a fait une étude extrêmement minutieuse des propriétés du sélénium microcristallin [37] [38].

1) Il n'a pas observé la conductivité intrinsèque.

2) Il existe des différences importantes suivant la température à laquelle le produit a été recristallisé.

Des échantillons recristallisés à la même température mais dans lesquels le mode de formation des germes a été différente, ne se comportent pas de la même manière.

3) La résistivité varie longtemps après que le spectre de rayons X et la densité ne changent plus.

4) La résistivité est indépendante du champ appliqué sauf pour des champs très élevés.

5) La conductivité varie comme pour les monocristaux. Les valeurs obtenues pour E sont assez variables : Henkels a observé que la plupart des produits possèdent un niveau accepteur situé à 0,15 eV de la bande de valence. Les cristaux formés aux environs de 383°K présentent deux régions de conductivité, l'une au voisinage de la température ambiante correspond au niveau à 0,15 eV, l'autre existe au-dessus de la température ambiante, indiquant la présence d'un second niveau accepteur, à 0,27 eV de la bande de valence.

Signalons que Eckart [18] opérant sur du sélénium très pur, sous vide, a observé la conductivité intrinsèque avec $1,9 \leq E \leq 2,7$ eV.

Effet des impuretés.

Si elles prennent part au processus de cristallisation, elles modifient aussi la conductivité :

Eckart [18] a observé une augmentation importante de la conductivité pour les produits cristallisés en présence de brome contrairement à Nijland [72]. Mais l'effet le plus spectaculaire est dû au thallium : car il suffit d'une concentration de 10^{-5} Tl pour diminuer la conductivité de près de 10^6 .

Des expériences avec du thallium radioactif ont montré que l'impureté diffusait aux joints de grains.

Mécanisme du phénomène de conductivité et absorption diélectrique.

Monocristaux. — Von Hippel [41] a essayé d'étendre le concept de résonance des structures moléculaires aux réseaux cristallins. Schottky a envisagé un phénomène de conductivité avec niveaux d'impuretés. Ces théories n'ont pu être contrôlées.

Plusieurs auteurs dont Billig [2] et Nijland [72] remarquant que les chaînes hélicoïdales de sélénium ne peuvent être saturées à moins d'être terminées par des ions impuretés, attribuent aux trous positifs présents la conductivité observée.

Les trous pourraient se déplacer le long des chaînes pratiquement sans activation, alors qu'il faudrait une forte énergie pour passer d'une chaîne à une autre (d'où les valeurs observées pour E).

Microcristaux. — Les phénomènes sont plus difficiles à expliquer, le modèle généralement adopté est celui d'un solide conte-

nant des barrières de potentiel de hauteurs moyennes $V = \frac{W}{e}$.

Ainsi Krebs [51] [52] a montré qu'entre de grands domaines bien orientés ($= 1\mu$ à 20μ) il existait des régions désordonnées isolantes. Ces régions contiendraient des pièges et seraient responsables de l'existence de charges d'espace positive. [fig. 1, 7].

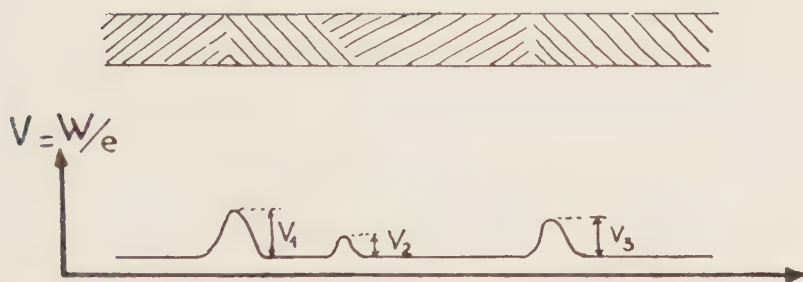


Fig. 1,7. — Domaines de Krebs [51] dans les microcristaux de sélénium.

Sur la base de ce modèle, Nijland [72] interprète l'existence de pertes hertziennes dues à l'hétérogénéité *particulière* du sélénium. Rebstock et Seiler [78] ont observé que les impuretés gouvernaient les conditions aux frontières des domaines et avaient peu d'effet sur la concentration des porteurs dans les domaines cristallins, ainsi s'expliquerait que l'addition d'iode n'affecte la résistivité qu'en basse fréquence.

Putseiko [77] a observé un changement de la capacité d'un condensateur contenant du sélénium sous l'action d'un rayonnement visible. Il a trouvé un maximum vers $0,5 \mu$ et un autre vers $0,7 \mu$, il admet que le premier maximum correspond à la région de sensibilité maximum de l'effet photovoltaïque, alors que le maximum de $0,7 \mu$ correspondrait au maximum de photoconductivité.

Redresseurs. La région de dispersion de la capacité et de variation simultanée de la résistance observée pour divers redresseurs est liée à la capacité de la *couche d'arrêt* et non aux propriétés de la masse du sélénium [35].

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2. 1. — PONTS DE MESURE. - SOURCES. - DETECTEURS.

Pour nos mesures des propriétés diélectriques, nous avons utilisé les ponts de Scherring 716 C et 716 CRS de la Générale Radio qui permettent de travailler de 30 Hz à 3 M Hz.

Nous avons utilisé la méthode « directe ». La capacité parasite du câble de liaison et de l'enceinte de mesure C_p est placée en parallèle sur le condensateur de mesure qui globalement pour chaque fréquence peut être représenté par une association capacité C_x et résistance R_x en parallèle : le pont permet de lire une capacité C_1 et un angle de perte apparent $\text{tg} \delta_1$.

Soit C_0 la capacité à vide du condensateur utilisé, on obtient les constantes du produit par les relations :

$$\varepsilon'_x = \frac{C_x}{C_0} = \frac{C_1 - C_p}{C_0} \quad \varepsilon''_x = \varepsilon'_x \text{tg} \delta_x = \frac{C_1}{C_0} \text{tg} \delta_1.$$

Lorsque les pertes sont importantes, nous avons calculé les corrections α et γ , à faire sur les lectures de capacités C_N et d'angles de pertes x , pour obtenir les valeurs de $C_p + C_x$ et ε''_x :

$$C_p + C_x = \alpha C_N = C_N \frac{1 + 82 (82 + 100x) (f/f_0)^2 10^{-8}}{1 + (82 + 100x)^2 (f/f_0)^2 10^{-8}}$$

$$C_0 \varepsilon''_x = \gamma C_N = C_N \frac{10^{-2} x f/f_0}{1 + (82 + 100x)^2 (f/f_0)^2 10^{-8}}$$

2. 2. — CONDENSATEURS - ENCEINTES DE MESURE. - REPERAGE DES TEMPERATURES

Condensateurs.

Pour l'étude de nos poudres de chlorure de sodium, nous avons utilisé des condensateurs cylindriques, en acier inoxydable, dont la capacité à vide était de l'ordre de 20pf. Dans le cas du sélénium, nous avons utilisé à l'obscurité soit un condensateur cylindrique,

soit le condensateur à double peigne, et représenté schématiquement sur la figure 2 (1).

Enceintes de mesure.

Nous avons utilisé des enceintes de mesure en métal, mises au point en collaboration avec l'atelier du Laboratoire.

Dans tous les cas, nos mesures ont été faites après avoir soigneusement dégazé les produits en abaissant la pression à 10^{-6} mm de mercure, puis, faisant une rentrée de gaz parfaitement desséché (azote ou hélium), afin de faciliter les échanges thermiques entre enceinte de mesure et condensateur.

Repérage des températures.

Toutes les températures ont été repérées à l'aide de couples BTE-CTE et d'un galvanomètre. L'étalonnage était vérifié périodiquement.

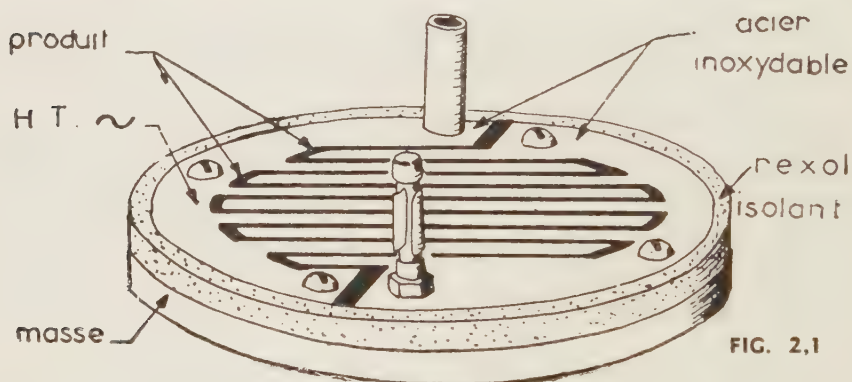


FIG. 2,1

2. 3. — ILLUMINATION DU SELENIUM DANS LA REGION 0,5 - 2,5 μ

Nous avons utilisé comme source une lampe à filament de tungstène et comme monochromateur, le monochromateur d'un spectrographe Perkin-Elmer monofaisceau.

La lampe source était fixée sur le bâti du spectrographe, tandis qu'un système de miroirs placés après la fente de sortie du monochromateur permettait d'envoyer dans la direction voulue un faisceau de lumière parallèle, de longueur d'onde déterminée.

Nous avons utilisé comme système dispersif un prisme de chlorure de sodium (peu dispersif dans cette région afin de ne pas trop étaler le spectre), la largeur des fentes utilisées était telle que la largeur des bandes spectrales n'était jamais supérieure à 0,02 μ .

Pour déterminer l'éclairement utilisé, nous avons utilisé le thermocouple et l'enregistreur du spectrographe. Ainsi, nous avons pu procéder à l'irradiation soit à longueur constante et intensité variable, soit à intensité constante en fonction de la longueur d'onde.

CHAPITRE III

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DU CHLORURE DE SODIUM

3. 1. — RESULTATS EXPERIMENTAUX RELATIFS AUX PRODUITS « PURS »

3. 1. 1. — PROPRIETES DIELECTRIQUES DES PRODUITS PURS

3. 1. 1. 1. — *Origine, traitements physiques et préparation des Produits.*

Nous avons étudié un certain nombre de produits « purs » qui ont servi, soit à rechercher l'absorption dipolaire hertzienne des couples de vacances [$\square \bigcirc$], soit à la préparation de produits dopés.

Ces produits « purs » étaient sous forme de petits cristaux (obtenus par précipitation de la solution aqueuse), nous les avons d'abord étudiés tels quels, puis après divers traitements physiques, suivis de broyage.

Ainsi, *tous les produits ont été étudiés sous forme de poudres cristallines.*

Outre la rapidité plus grande de préparation, la méthode des poudres nous a permis de procéder à des traitements thermiques impossibles à exécuter sur des monocristaux.

Le tableau 3 (1) rassemble la nomenclature des divers produits « purs » étudiés.

Produit	α	β	γ	δ
Origine	Prolabo	Prolabo	Johnson-Matthey	Johnson-Matthey
Broyé	α_1	β_1	γ_1	δ_1
Recristallisé dans eau, broyé ..	α_2			
Fondu et trempé dans platine, broyé	α_3		γ_2	δ_2
Fondu dans platine, trempé dans porcelaine, broyé	α_4			
Fondu et trempé dans porcelaine, broyé.....	α_5			
Fondu dans silice, trempé dans platine, broyé	α_6			

Aussitôt après broyage au mortier d'agate, les produits étaient introduits dans un condensateur en acier inoxydable et placés immédiatement dans l'enceinte de mesure. La pression était abaissée à 10^{-5} Torr et la température à 373°K environ.

L'enceinte était remplie d'azote ou d'hélium, deséchés par passage dans un piège à air liquide et la pression élevée à quelques dixièmes de Torr.

Remarque. — La densité moyenne de remplissage de nos condensateurs était environ de la moitié de celle du produit compact. Dans nos figures, nous donnerons les valeurs apparentes de ε' et ε'' .

Analyse des produits de départ.

TABLEAU 3 (2)

— *Produits Prolabo :*

α : $\text{Fe}^{++} 10^{-3}$, $\text{K}^+ 10^{-4}$, $\text{SO}_4^{--} 10^{-5}$ insolubles dans H_2O , $3 \cdot 10^{-5}$

β : c'est le produit précédent fondu chez le fournisseur dans un récipient de silice.

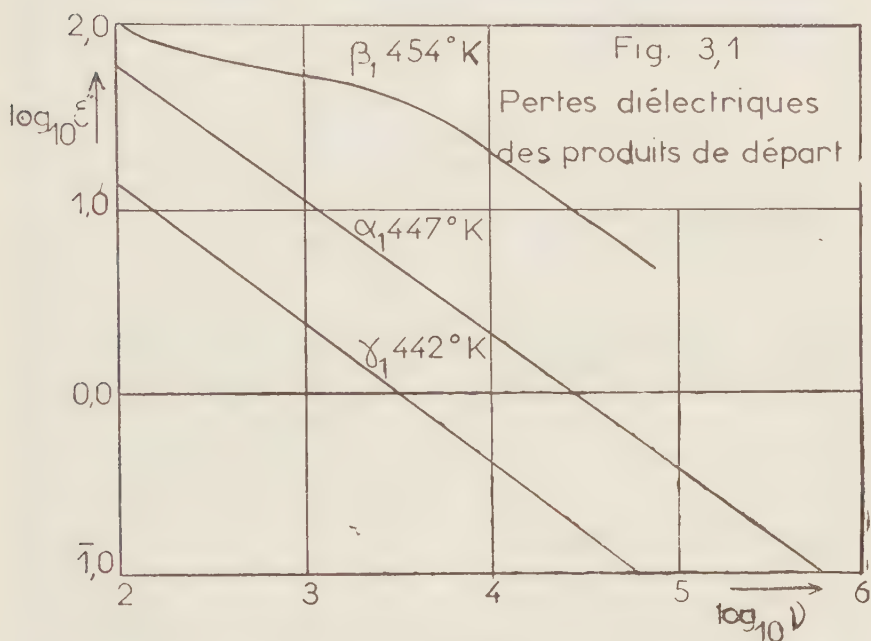
— *Produits Johnson-Matthey :* résultats de l'analyse spectrographique :

γ : $\text{K} 5 \cdot 10^{-6}$; $\text{Ca}^{++} 2 \cdot 10^{-6}$; Ag^+ , Cu^{++} , Fe^{++} , Pb^{++} , Sr^{++} , $\text{Mg}^{++} 10^{-6}$

δ : $\text{Ca}^{++} 5 \cdot 10^{-6}$; $\text{Mg} 3 \cdot 10^{-6}$; Li^+ , Ag^+ , K^+ , Cu^{++} , Fe^{++} , $\text{Mn}^{++} 10^{-6}$

3. 1. 1. 2. — *Etude des propriétés diélectriques des produits « purs ».*

— *Etudes isothermes des produits de départ, simplement broyés.*



L'étude des produits de départ α_1 , γ_1 et δ_1 fait apparaître les caractéristiques attendues de produits « purs » où existent simplement des charges libres. Les courbes $\log \epsilon''$, $\log \nu$ sont des droites dont la pente est supérieure à -1 (elle varie entre $-0,70$ et $-0,92$).

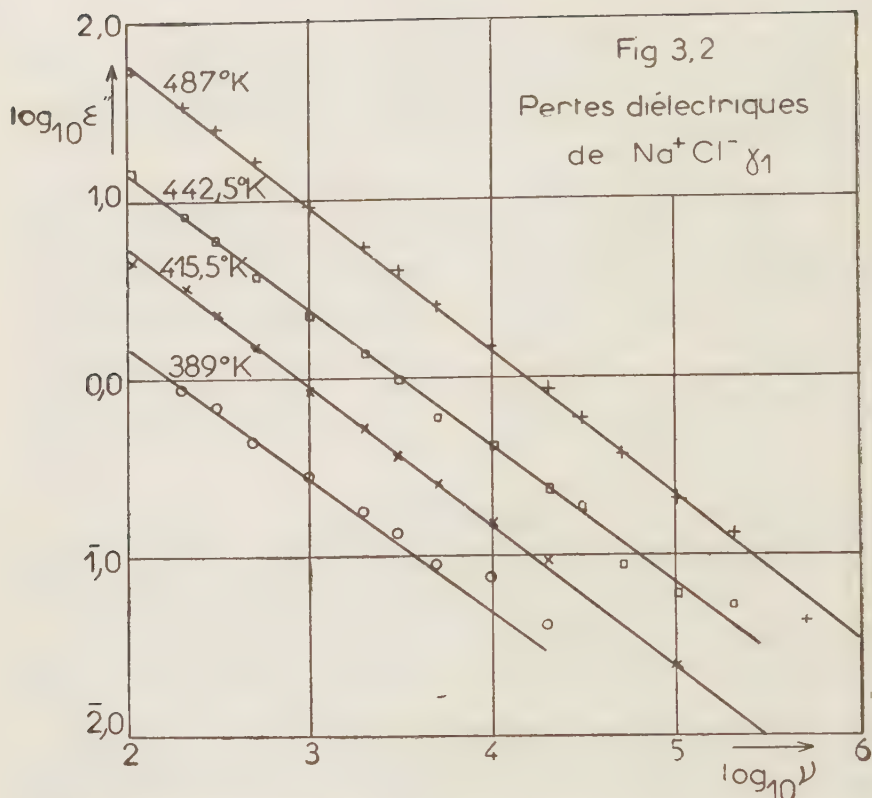
Le produit β_1 par contre, présente une absorption supplémentaire du type dipolaire.

Nous montrerons par la suite que seules des impuretés aliovalentes introduites lors de la fusion peuvent être à l'origine d'une absorption aussi importante, aussi nous n'avons plus utilisé ce produit pour nos préparations.

Les intensités des absorptions des produits γ_1 et δ_1 sont sensiblement égales, et nettement plus faibles que celle du produit α_1 , de pureté moindre. Une recristallisation à partir de sa solution aqueuse ne modifie pas sensiblement l'absorption hertzienne du produit α_1 .

La figure (3,2) représente le réseau d'isothermes obtenu avec le produit γ_1 , nous pouvons noter qu'entre 380° et 500°K , ces isothermes sont bien des droites, leur pente augmente légèrement avec la température :

- $0,75$ à 389°K .
- $0,83$ à 487°K .



Les isothermes des produits δ_1 sont, elles aussi, des droites de pente comprise entre $-0,75$ et $-0,9$ seules les intensités diffèrent

D'une part, afin de rechercher l'origine des dipôles existant dans le produit β_1 et, d'autre part, afin de vérifier l'hypothèse de Breckenridge, selon laquelle les couples de vacances devaient provoquer une absorption hertzienne du type Debye, nous avons soumis les produits α et γ à divers traitements thermiques.

Influence des traitements thermiques sur l'absorption du produit α_1 .

Lors d'études préliminaires avec le produit α_1 , nous avons cherché à provoquer l'apparition d'un grand nombre de défauts, d'origine thermique sans introduire en même temps d'ions étrangers : Pour cela, le produit « pur » était fondu à 1230°K , dans un creuset (platine, silice ou porcelaine), puis était trempé jusqu'à la température ambiante, grâce au refroidissement brusque obtenu en le versant dans un creuset identique, refroidi par un courant d'air froid.

L'allure des isothermes obtenues avec les produits α_3 fondus et trempés dans du platine reste identique à celle des produits de départ. Mais l'intensité de l'absorption diminue fortement, pour une même température (10 à 30 fois. A très basse fréquence, il y a un léger écart à la linéarité.

La fusion dans de la silice (α_6) donne un résultat apparemment analogue.

Par contre la fusion et la trempe dans des creusets de porcelaine (α_4) provoquent l'apparition de pertes du type Debye superposées aux pertes par conductivité. Nous l'avons attribué à la dissolution du vernis de la porcelaine, qui contient des ions Ca^{++} , Al^{+++} , Fe^{+++} , ces ions, avons-nous vérifié, donnent tous naissance à des pertes dipolaires dans NaCl .

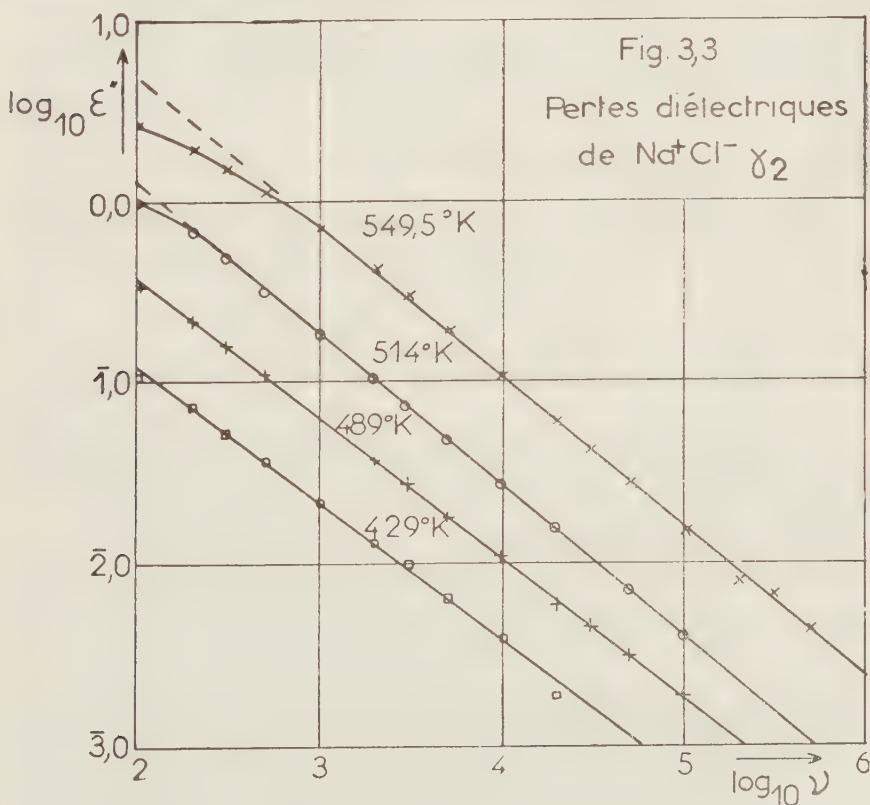
Ces résultats nous ont amené :

— A rejeter l'utilisation de creusets de porcelaine aussi bien pour la fusion, que pour la trempe de nos produits.

— A ne pas utiliser le produit β_1 , le considérant comme impur.

Absorption du produit γ_2 (ou δ_2) fondu et trempé dans du platine.

Aux basses fréquences, les caractéristiques de $\log \epsilon''$, $\log \nu$ sont toujours linéaires (fig. 3,3) et comme pour le produit α , l'intensité de l'absorption est moindre que pour le produit de départ obtenu par cristallisation en solution aqueuse. Aux fréquences les plus basses, il se manifeste un léger écart à la linéarité.



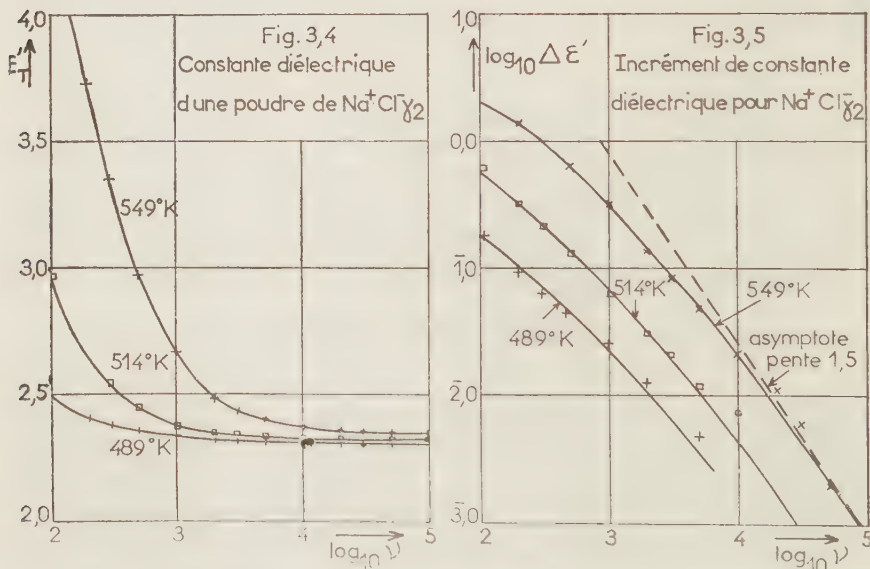
La valeur de l'absorption à 100 Hz (partie rectiligne de la courbe, extrapolée au besoin), en fonction de l'inverse de la température absolue permet de déterminer l'énergie d'activation des défauts responsables de la conductivité :

Pour le produit α_3 l'énergie d'activation est de 0,93 eV entre 400 et 550°K, par contre pour le produit γ_2 , elle est de 0,93 eV entre 480 et 570°K et de 0,52 eV au-dessous de 480°K environ.

La fusion dans le platine ne modifie pas les énergies d'activation observées, alors que la fusion dans la porcelaine ou la silice provoque des variations importantes.

— *Etude de la partie réelle ϵ'_T de la constante diélectrique des produits « purs ».*

La fig. (3,4) relative à un produit γ_2 illustre le comportement observé pour tous les produits α , γ et δ : Pour les fréquences les plus élevées ($> 10^4$ Hz environ) la constante diélectrique mesurée ϵ'_T tend vers une limite, nous avons pris cette valeur pour ϵ'_∞ . Aux basses fréquences par contre ϵ'_T augmente rapidement au fur et à mesure que la fréquence diminue. Sur la fig. (3,5) nous avons représenté la variation de $\log \Delta \epsilon' = \log (\epsilon'_T - \epsilon'_\infty)$ en fonction de $\log \nu$. En haute fréquence, les courbes ont pour asymptotes des droites de pente voisine de $-1,5$, alors qu'en basse fréquence, $\Delta \epsilon'$ croît moins rapidement. Ce comportement rappelle celui observé par Friauf [26] pour la capacité de plaques de Ag Br et qu'il a attribué à une polarisation interfaciale.



3. 1. 2. — INTERPRÉTATION DES RESULTATS RELATIFS AUX PRODUITS PURS

— *Caractéristiques des porteurs libres.*

Après divers essais, nous avons été amenés à n'utiliser que des récipients de platine pour éviter l'introduction d'impuretés.

Nous avons fait les remarques suivantes :

1. — Les produits trempés présentent une absorption hertzienne par porteurs libres plus faible que les produits obtenus par cristallisation des solutions aqueuses : ce fait pourrait être attribué à une diminution de la conductivité de surface.

2. — Il est difficile de se prononcer sur l'origine des valeurs des énergies d'activation observées :

En effet, nous sommes loin de la région intrinsèque ; nous ne connaissons pas la nature des impuretés responsables des pertes, ni même peut-être le mécanisme exact qui leur donne naissance : déplacement de charges libres avec polarisation interfaciale plus ou moins prononcée, possibilité de précipitation de certaines impuretés ou d'association entre défauts complémentaires.

3. — Si la variation de ε''_c est proportionnelle à ω^{-x} (x étant compris entre 0,70 et 0,92), il existe en basse fréquence une capacité supplémentaire $\Delta \varepsilon'$ dont la variation a la même allure que celle prévue par Friauf et Mac Donald pour la polarisation interfaciale, dans le cas où les porteurs d'un signe peuvent se décharger sur les électrodes, alors que les autres y restent bloqués (fig. 3,5).

Au-dessus de 500°K, des ions doivent migrer entre les grains car nous avons observé une sorte de *frittage* et simultanément une lente diminution de l'intensité des pertes. Néanmoins, si on admet

qu'à la limite, ε'' est encore proportionnel à $\frac{\gamma}{\varepsilon_0 \omega}$, la concentra-

tion de porteurs libres serait voisine de 3.10^6 pour NaCl γ_2 à 514°K ; nombre faible, mais nettement supérieur au nombre de défauts intrinsèques pour cette température.

— Existence de couples de vacances

Nous avons vu que Breckenridge [6] avait attribué les pertes Debye observées avec des cristaux purs trempés, aux couples $[\square \circ]$.

Nous avons indiqué § 131 que la contribution de ces couples à $\varepsilon''_{\text{Max}}$ est égale à : 6.10^6 C/T, C étant leur concentration.

D'où à 500°K, $\varepsilon''_{\text{Max}} = 120$ C.

Dans le cas des produits γ_2 et α_3 nous aurions certainement pu apprécier une contribution dipolaire $\varepsilon'' = 5.10^4$ qui correspond à une concentration molaire en couples de 4.10^{-6} .

Nous avons donc dans tous nos produits une concentration en couples inférieure à cette valeur.

Nous en concluons que les pertes importantes observées par Breckenridge pour certains produits « purs » doivent être attribués non à des couples d'origine thermique, mais à des impuretés accidentelles, introduites lors de la trempe.

Ceci est en accord avec les observations faites par d'autres chercheurs sur des produits « purs » [9] [33].

3. 2. — ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DU CHLORURE DE SODIUM DOPE AVEC DU SULFATE DE SODIUM

3. 2. 1. — PRESENTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

— But de cette étude.

1° Ayant infirmé l'existence d'une absorption dipolaire due aux couples $[\square \bigcirc]$, nous avons cherché à confirmer l'existence de l'absorption dipolaire due à des complexes.

2° Dans tous les cas l'absorption par conductivité ε''_c se superpose à l'absorption dipolaire Debye $\varepsilon''_{D.D.}$. Or le dopage avec des cations aliovalents fait apparaître outre des complexes $C^{+} \square$ un certain nombre de vacances de sodium libres : les pertes par conductivité et les pertes dipolaires augmentent simultanément. Par contre, la présence d'anions aliovalents, $A =$ en augmentant la concentration de lacunes de chlore peu mobiles, modifie peu — (elle peut même la faire décroître) — la conductivité par porteurs libres. Nous avons donc pensé que les complexes $[A = \bigcirc]$ pourraient être plus faciles à mettre en évidence que les complexes $[C^{+} \square]$.

3° Nous avons choisi l'ion $SO_4^{=}$, très stable qu'on peut introduire dans la Na^+Cl^- par fusion.

4° Lorsque ce travail a été entrepris l'énergie d'activation pour le déplacement de la vacance de chlore dans le réseau de Na^+Cl^- n'avait pas encore été déterminée expérimentalement.

— Préparation des produits et technique de mesure.

Les produits dopés ont été préparés par fusion à $1230^\circ K$ de $NaCl$ et de Na_2SO_4 anhydres, dans des creusets de platine.

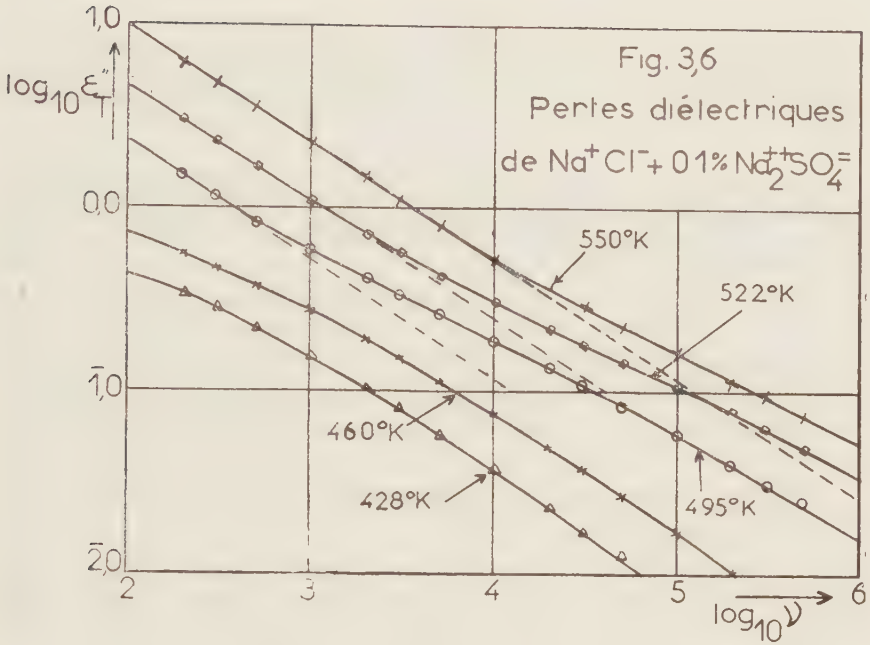
Le mélange était maintenu à $1230^\circ K$ de 15 à 30 minutes, puis dès sa sortie du four, était versé dans un second creuset de platine refroidi à l'air. Nous prélevions aussitôt la quantité nécessaire pour une manipulation, la broyions au mortier d'agate ; le condenseur était placé sous vide dans l'enceinte de mesure.

Toutes les expériences ont été effectuées à température constante, en fonction de la fréquence, comme pour les produits purs.

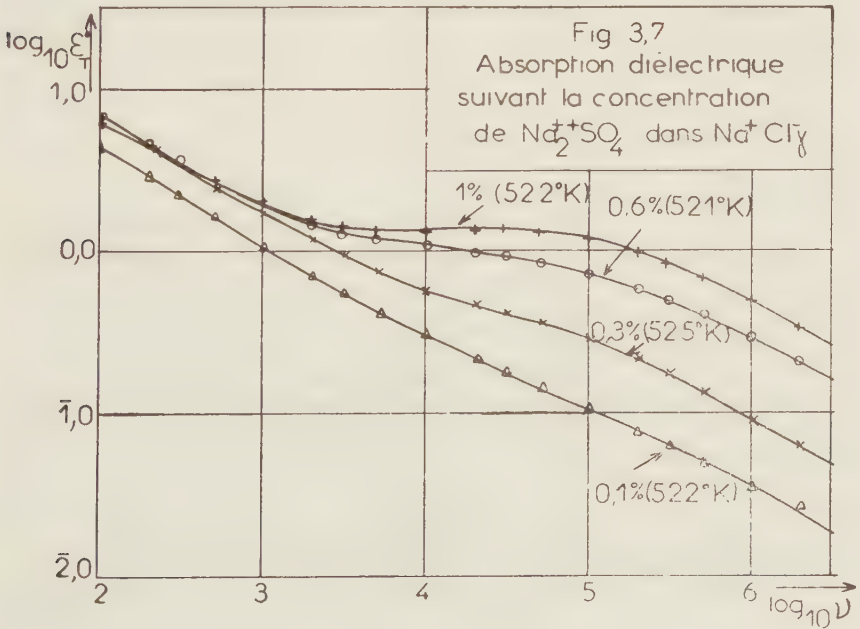
— Etude des propriétés diélectriques des produits dopés avec des ions $SO_4^{=}$.

Etude isotherme de l'absorption ε''_T .

Quelle que soit l'origine du chlorure de sodium (α , γ ou δ) dès que la concentration en ions $SO_4^{=}$ est supérieure à 3.10^{-4} mole, la courbe donnant l'absorption totale a l'allure prévue pour un diélectrique comportant à la fois des charges libres et des dipôles (Chap. I).



La figure (3,6) représente le résultat de l'étude d'un produit γ dopé avec 0,1 % $\text{Na}_2^+\text{SO}_4^-$. La partie rectiligne de l'absorption apparaît nettement au-dessus de 480°K dans le domaine des bas-



ses fréquences ; ceci nous a permis d'extrapoler à tout le spectre pour trouver la part ε''_c due aux charges libres, et ensuite, par soustraction, la contribution ε''_D des dipôles à l'absorption totale ε''_T .

La figure (3,7) qui donne le résultat des mesures d'absorption isotherme pour Na Cl γ , dopé avec des quantités variables d'ions $\text{SO}_4^{=}$, montre que la contribution dipolaire ε''_D augmente avec la concentration en impuretés.

Sur les fig. (3,6) et (3,7) notons que la pente des droites $\log \varepsilon''_c$ ($\log \nu$) n'est pas -1 comme dans le cas de vacances d'ions libres de se décharger aux électrodes, *mais est très voisine de $-0,5$* . Ce fait serait un indice en faveur d'un phénomène de polarisation dû à une accumulation de charges isolées à la surface des grains de poudre, dans l'impossibilité de se décharger sur les électrodes.

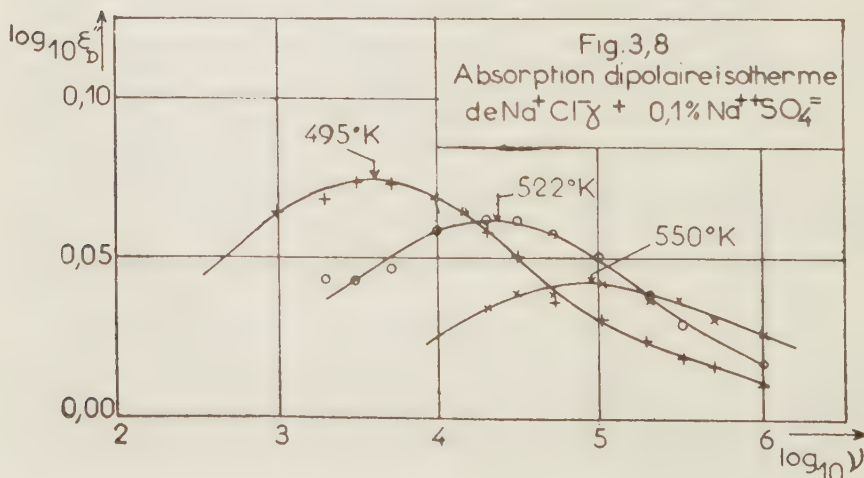
Pour une série de produits γ dopés, les pentes observées ont été :

Concentration %	0,0	0,1	0,3	0,6	1,0	9,98
Pente de $\log \varepsilon''$ ($\log \nu$)	—0,85	—0,64	—0,59	—0,56	—0,52	—0,50
E eV	0,6	0,66	0,66	0,61	0,66	

L'étude de ε''_c en f ($1/T$) montre que ε''_c est proportionnelle à $\exp (-E/kT)$.

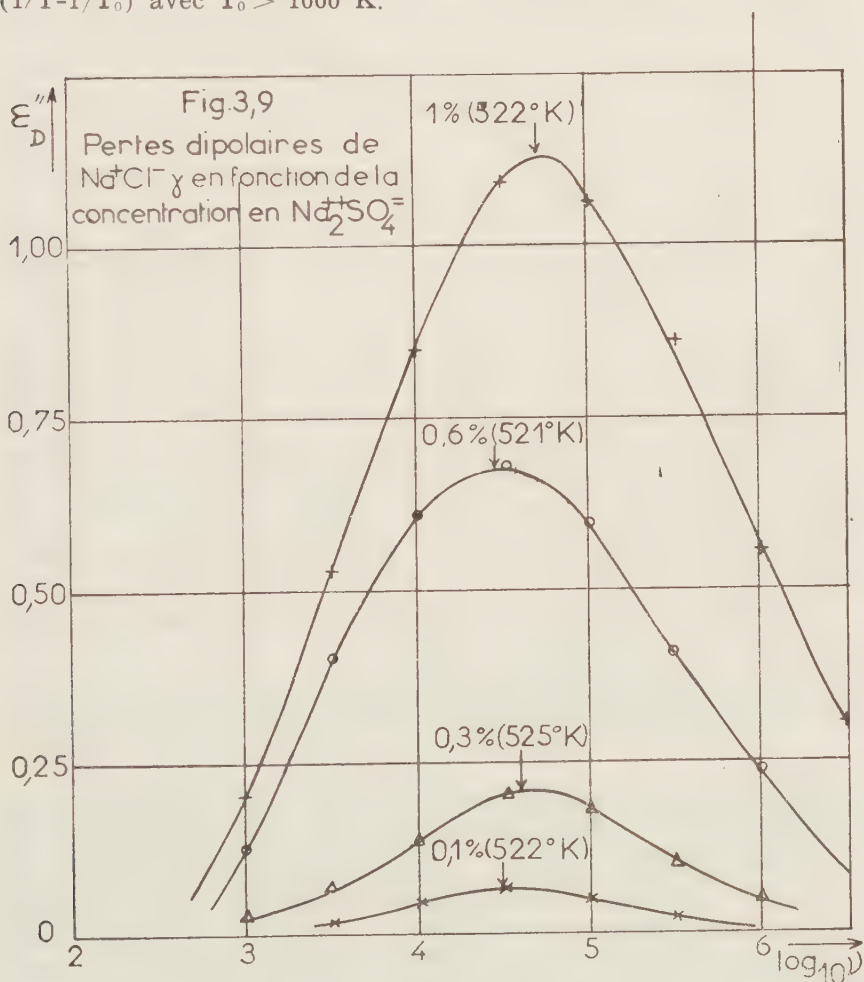
Pour les produits α comme pour les produits γ , nous avons trouvé des valeurs de E très voisines de 0,64 eV ; les pertes par conductivité varient très peu avec la concentration en sulfate additionnel ; ce fait et la faible valeur observée pour E pourraient être en faveur d'une conductivité due à des vacances de sodium « résiduelles ».

Etude préliminaire de ε''_D .



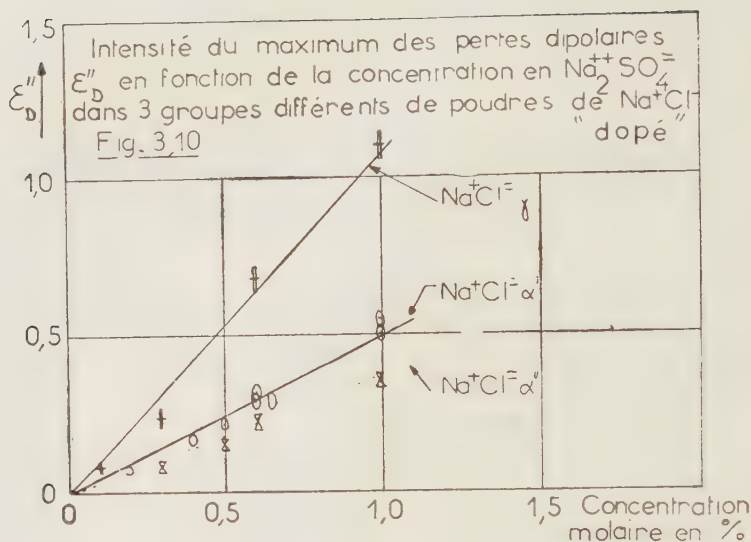
Le résultat de la soustraction graphique de $\epsilon''_T - \epsilon''_G = \epsilon''_D$ est illustré par la fig. (3,8) relative à un produit γ dopé avec 0,1 % mole de $\text{Na}^+ \text{SO}_4^-$. On peut noter : la largeur inattendue des courbes d'absorption $\log(\nu/2/\nu/1) = 2,2$ alors que la largeur théorique (voir § 1. 3. 1.) est de 1,14 pour une courbe Debye.

La diminution de l'intensité de l'absorption lorsque T croît : or, la théorie de Lidiard prévoit une diminution de ϵ''_M proportionnelle à $1/T$. Aux erreurs expérimentales près, nous avons observé, dans de nombreux cas, une variation de ϵ''_M proportionnelle à $(1/T - 1/T_0)$ avec $T_0 > 1000^\circ\text{K}$.



— Particularités des pertes dipolaires ϵ''_D .

La figure (3,9) représente la variation de ϵ''_D pour des produits γ contenant de 0,1 à 1 % ion g. SO_4^- par mole de Na^+Cl^- ; les températures sont voisines de 522°K .



Tous les maxima ont lieu pour des fréquences voisines de 30.000 Hz.

Pour étudier la variation de l'intensité d'absorption maximum ϵ''_M en fonction de la concentration en impuretés C, nous avons déduit des courbes expérimentales la valeur de ϵ''_M à 500°K.

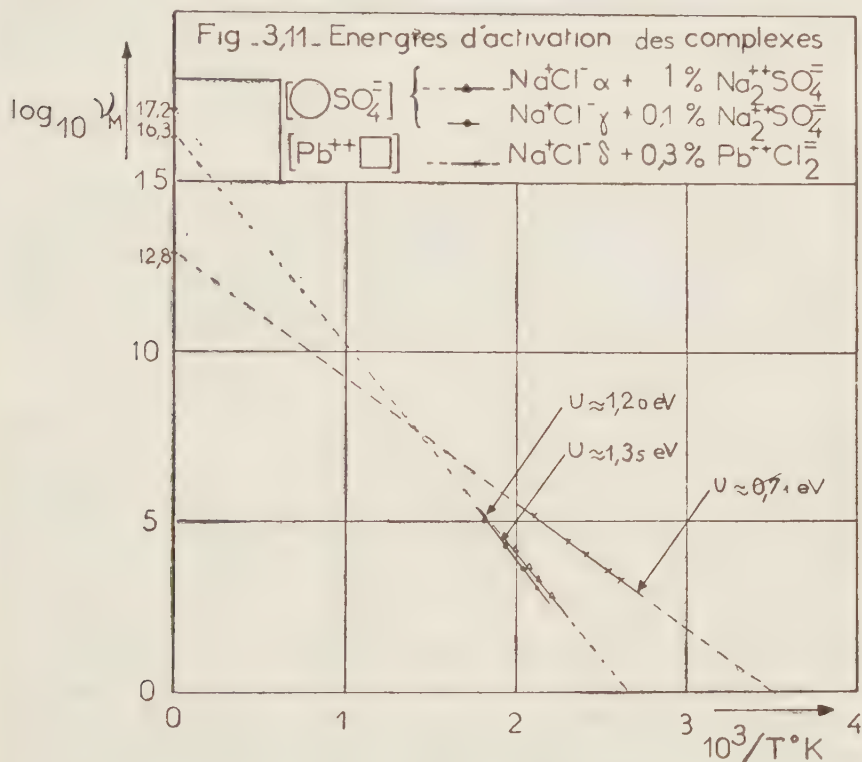
La figure (3,10) donne les résultats relatifs à trois groupes de préparations, distincts :

- 1) $\text{Na}^+\text{Cl}^- \alpha$ fondu dans du platine avec l'impureté puis trempé dans un récipient en platine (α'').
- 2) des produits $\text{Na}^+\text{Cl}^- \alpha$ fondus dans du platine avec Na_2SO_4 , puis trempés dans de la silice ou du platine (α').
- 3) des produits $\text{Na}^+\text{Cl}^- \gamma$ fondus et trempés dans du platine.

Pour chaque groupe de produits, il est raisonnable d'admettre qu'il existe une relation linéaire entre ϵ''_M et C : l'absorption des poudres contenant de 0,1 à 2 % de sulfate varie proportionnellement à la concentration en impuretés (poudres ayant à 7 % près le même facteur de remplissage du condensateur). S'il existe une légère différence entre les 2 types de produits α , nous pensons pouvoir l'attribuer aux conditions de trempage, variables avec la nature du creuset et la quantité des produits utilisés.

Par contre, les absorptions relatives aux produits γ sont régulièrement de 2 à 3 fois plus importantes que celles des produits α , nous avons attribué ce fait à la présence de cations résiduels présents dans le produit α et se combinant avec les ions SO_4^{2-} , ainsi qu'à une trempage plus brusque.

L'étude du déplacement de la fréquence ν_M du maximum de ε'' en fonction de la température permet le calcul de l'énergie d'activation U correspondant à la réorientation du complexe $[\text{SO}_4 \text{O}]$ (fig. 3,11).



Les résultats obtenus à 3 ans d'intervalle sur le même produit contenant 1 % de SO_4^- : position très voisine des maxima, diminution inférieure à 20 % de leur intensité prouvent une bonne stabilité dans le temps des produits trempés.

Sur la figure (3,11), il faut noter les valeurs importantes du terme $A = \log \nu_\infty$: 16,3 et 17,2 qui, lors de toutes nos expériences, a été trouvé compris entre 16 et 18.

Le tableau (3,3) donne toutes les valeurs observées pour les énergies d'activation U , nous en déduisons la valeur $U = 1,30 \pm 0,15 \text{ eV}$.

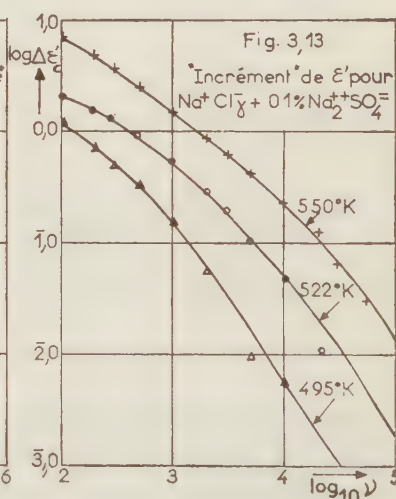
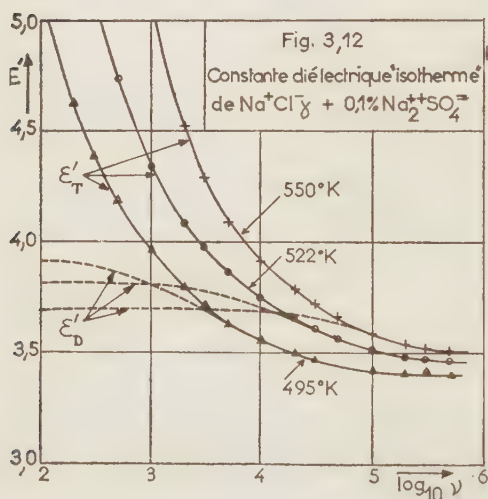
Concentration en %		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	1	2	
Produits	α'	1,37	1,27			1,22				1,20	1,20	9,98
	α''				1,25			1,30	1,32	1,34		
	γ	1,35		1,38			1,0		1,3			1,2

— Etude de ϵ'_T , ϵ'_D et $\Delta \epsilon'_{add}$.

Toute représentation d'un diagramme de Cole-Cole utilisant ϵ''_D en fonction de la valeur totale ϵ'_T mesurée fait apparaître pour les fréquences les plus élevées une portion d'arc de cercle. Aux basses fréquences, la variation de ϵ' est beaucoup plus rapide que celle correspondant à une absorption Debye-Lidiard (formule de Cole-Cole).

Pour chaque concentration, nous avons cherché à déterminer la contribution ϵ'_D des dipôles et la valeur $\Delta \epsilon' = \epsilon'_T - \epsilon'_D$ de la permittivité additionnelle.

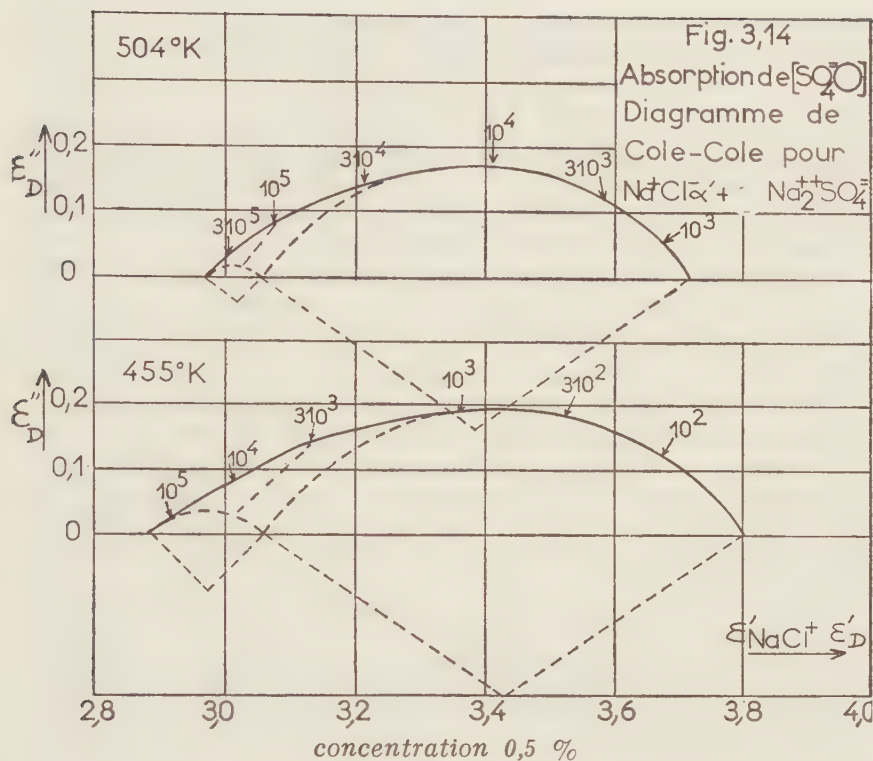
Nous avons déterminé ϵ'_D graphiquement en admettant que ϵ'_D a son centre de symétrie au point d'inflexion correspondant au maximum de ϵ'_D ; nous en avons déduit les valeurs de ϵ'_D en basse fréquence (fig. 3,12); le diagramme de Cole-Cole fournit les valeurs de ϵ'_s et ϵ'_∞ correspondant aux termes dipolaires, ce qui permet d'obtenir les courbes $\log \Delta \epsilon' \log \nu$. (fig. 3,13).



Etude des diagrammes de Cole et Cole.

Dans le cas des composés contenant 0,2 % ou moins de sulfate, la représentation de Cole et Cole ne permet pas, avec les incertitudes expérimentales, de définir d'autre région d'absorption que celle correspondant au maximum de ϵ''_D déjà calculé.

Par contre, pour les produits contenant plus d'impuretés, il existe un écart à l'arc de cercle théorique du côté des hautes fréquences (fig. 3,14). Admettant que les ϵ' et ϵ'' des deux domaines s'ajoutent géométriquement, on peut faire les remarques suivantes :



1) le deuxième domaine d'absorption est beaucoup moins important que le premier.

2) la fréquence du maximum d'absorption du second domaine est très supérieure à celle correspondant au maximum principal.

3) l'énergie d'activation semble du même ordre de grandeur pour les deux domaines.

4) la variation de $\Delta \epsilon''_D$ est plus grande que celle prévue par la théorie pour un phénomène Debye : $\Delta \epsilon' \approx 5 \epsilon''_M$ (au lieu de $2 \epsilon''_M$).

Il est alors possible de tracer la courbe donnant la variation de l'intensité $\Delta \epsilon''_D$ totale en fonction de la concentration en impuretés. Dans tous les cas, nous avons observé que $\Delta \epsilon''_D$ (comme ϵ''_D) est directement proportionnel à C.

Remarques sur les variations de ϵ''_C et $\Delta \epsilon'_D$ du côté basse fréquence :

La pente de la portion basse fréquence de $\log \epsilon''_C$ ($\log \nu$) est toujours très voisine de $-0,5$, alors que l'asymptote des courbes $\log \Delta \epsilon'$ ($\log \nu$) a une pente proche de $-1,5$. Ceci est en bon accord qualitatif avec les prédictions théoriques de Friauf [26] : nous serions dans le cas où l'un des types de porteurs de charges peut se décharger aux électrodes alors que les charges de signe opposé y restent bloquées.

3. 2. 2. — INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS RELATIFS AUX PRODUITS DOPÉS AVEC DES IONS $\text{SO}_4^{=}$.

— Porteurs libres et polarisation interfaciale.

L'allure des variations de $\log \varepsilon''_{\tau}$ et de $\log \Delta \varepsilon'$ nous a fait conclure à l'existence d'une polarisation interfaciale provoquée par une accumulation de charges sur les grains de poudre ou sur les électrodes. *Quels renseignements sur la nature des porteurs libres pouvons-nous tirer de notre étude ?*

Dans le § 1. 3. 2., nous avons rappelé que pour de fortes concentrations en anions impuretés, la conductivité γ peut être proportionnelle au nombre et à la mobilité des vacances de chlore non appariées. Pour cela, il faudrait que le nombre de vacances de chlore libres soit de l'ordre de 1 %. Or, d'après les valeurs observées pour les pertes dipolaires, la majeure partie des vacances de chlore est à l'état lié (avec des ions $\text{SO}_4^{=}$) dans le cristal.

D'autre part, l'étude de la variation de ε''_c en fonction de la température donne $U \approx 0,65$ eV pour énergie d'activation des porteurs libres responsables de la conductivité observée. Cette valeur est trop faible pour être attribuée au mouvement d'une vacance de chlore.

Enfin, la conductivité ne varie pratiquement pas avec la concentration en sulfate additionnel.

Tous ces faits tendent à indiquer que la conductivité observée n'est pas due au déplacement de vacances de chlore, mais plutôt à celui de vacances de sodium dues à une petite quantité de cations divalents présents dans le cristal en même temps que les ions $\text{SO}_4^{=}$.

— Complexes dipolaires.

1) Nous avons réalisé la première étude des propriétés diélectriques d'un cristal ionique dopé avec des anions divalents.

Nous avons, par la même occasion, mis en évidence l'existence de l'absorption dipolaire des complexes $[\text{SO}_4^{=} \text{O}]$ présents dans le réseau de $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$.

2) Nous avons déterminé l'énergie d'activation de réorientation de ces complexes :

$$U = 1,30 \pm 0,15 \text{ eV}$$

Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles obtenues récemment par étude de la diffusion intrinsèque du chlore dans Na Cl.

Laurent et Bénard [53] ont observé 1,23 eV et si Patterson, Rose et Morrisson [81] avaient d'abord proposé 1,67 eV, ils pensent que cette valeur est trop élevée.

3) Pour les fortes concentrations en impuretés, nous avons noté l'existence d'un deuxième domaine de dispersion : ce domaine a une fréquence critique environ dix fois plus élevée que celle du premier domaine, son intensité est beaucoup plus faible. Il se pourrait que nous ayons ainsi observé l'absorption dipolaire des complexes d'ordre 3, voir § 1. 3. 1. 3.

4) Les études de Van Vessem [92] et de Guillien [32] prouvant que dans le cas de NaCl , il est possible de calculer la constante diélectrique du produit compact à partir de celle de la poudre avec une précision de l'ordre de 1 %, grâce à la formule de Böttcher [5], nous avons utilisé cette formule pour calculer les valeurs de ϵ'_s et ϵ'_∞ des produits compacts et avons admis qu'elle était aussi valable pour ϵ''_M .

La figure 3,15 représente le résultat des calculs et permet de comparer nos valeurs expérimentales aux valeurs prévues par la théorie de Lidiard (§ 131) à 500°K.

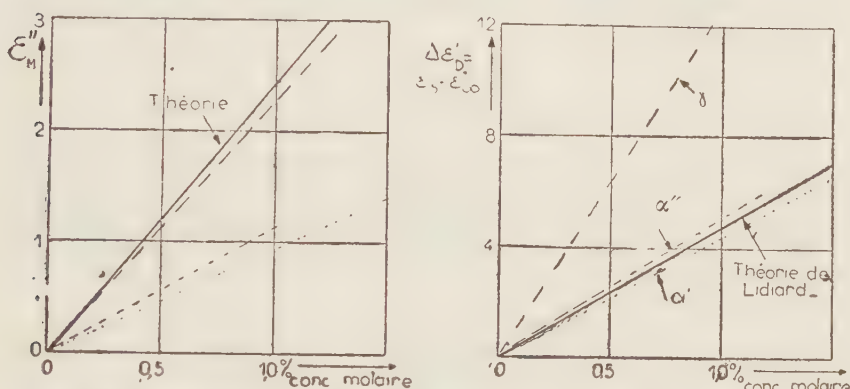


Fig. 3,15 — Comparaison de nos résultats expérimentaux avec ceux de la théorie de Lidiard à 500°K —

De l'examen de ces figures, il ressort que pour les divers échantillons de chlorure de sodium étudiés ϵ''_{Max} varie entre la valeur théorique et le tiers de cette valeur, si l'on admet que tous les ions $\text{SO}_4^{=}$ additionnels sont à l'état de complexes $[\text{SO}_4^{=}\text{O}]$.

Pour $\epsilon'_s - \epsilon'_\infty$, les valeurs expérimentales varient entre la valeur théorique et près de trois fois cette valeur, en faisant la même hypothèse.

Il n'est donc pas possible de déterminer le facteur d'association entre les ions $\text{SO}_4^{=}$ et les vacances de chlore, mais nous devons admettre qu'il est proche de 1 et que dans leur grande majorité les ions $\text{SO}_4^{=}$ sont complexés.

5) Contrairement aux prévisions de la théorie de Lidiard, la représentation de Cole et Cole donne non pas un demi-cercle, mais un arc de cercle très aplati.

Afin d'expliquer l'écart entre nos observations et la théorie, nous proposons les hypothèses suivantes :

a — L'ion $\text{SO}_4^{=}$ a des dimensions plus importantes que l'ion Cl qu'il remplace.

En conséquence, les « centres de gravité » des charges + et — du dipôle seraient placés non à la distance prévue : $a\sqrt{2}$ mais à une distance supérieure, ce qui provoquerait une augmentation du « moment dipolaire du complexe ».

b — Il y a *destruction de la symétrie cubique du champ cristallin autour du dipôle* : l'ion $\text{SO}_4^{=}$ est loin d'avoir la symétrie sphérique, d'où une anisotropie du champ cristallin autour du dipôle : l'hypothèse de Lidiard d'un champ de Drude ne serait plus absolument valable. Nous avons vu qu'un champ de Lorentz donne une valeur 20 fois supérieure à celle obtenue avec un champ de Drude, pour la valeur maximum de ϵ'' .

3. 3. — ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DU CHLORURE DE SODIUM DOPE AVEC DES IONS Pb^{++}

3. 3. 1. — INTRODUCTION

Nous avons vu que la plupart des chercheurs ayant étudié les complexes [cations divalents — vacance d'ion sodium], ont utilisé les ions Ba^{++} , Ca^{++} , Cd^{++} ou Mn^{++} . Seul, Breckenridge [6] avait étudié $\text{Na}^+\text{Cl}^- (\text{Pb}^{++}\text{Cl}_2)$ mais ses résultats ne permettaient pas de donner les caractéristiques de l'absorption dipolaire du complexe $[\text{Pb}^{++}\square]$.

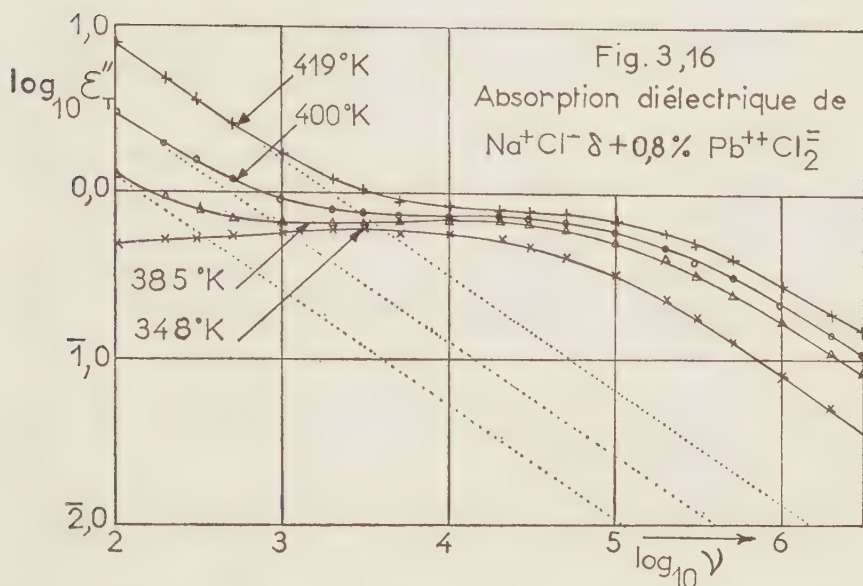
Nous avons donc réalisé des mesures sur Na^+Cl^- dopé au plomb pour connaître les caractéristiques du dipôle $[\text{Pb}^{++}\square]$ et les comparer à celles relatives au dipôle $[\text{SO}_4^{=}\bigcirc]$.

3. 3. 2. — PRÉPARATION DES PRODUITS, TECHNIQUE DE MESURE.

Le chlorure de sodium utilisé était le produit δ d'origine Johnson-Matthey contenant moins de 10^{-3} ions divalents impurité par mole ; le chlorure de plomb était un produit Prolabo pur à quelques 10^{-3} près. Le mélange était réalisé par fusion des constituants dans un creuset de platine aux environs de 1.100°K . Le creuset était fermé par un couvercle de platine, la fusion ne durait que quelques minutes afin d'éviter la sublimation du chlorure de plomb. Les produits étaient aussitôt versés dans un creuset de platine froid, afin de les tremper jusqu'à la température ambiante. Les produits étaient broyés, placés dans le condensateur et enfermés dans l'enceinte de mesure sous vide.

3. 3. 3. — ETUDE DE L'ABSORPTION ISOTHERME ϵ''_T ET DE SES DEUX COMPOSANTES ϵ''_D , ϵ''_C .

Tous les produits dopés présentent des caractéristiques d'absorption, analogues à celles des produits dopés au sulfate (voir fig. 3,16). Nous retrouvons une partie rectiligne en basse fréquence, de pente voisine de $-0,5$, qui se compose en haute fréquence



avec l'absorption dipolaire ε''_D . Il faut noter que les températures, pour lesquelles l'absorption dipolaire se produit à une fréquence donnée, sont beaucoup plus basses que celles caractéristiques des produits dopés au sulfate (au moins 100° de différence).

— *Etude de l'absorption due aux charges libres ε''_c .*

Pour les produits à 0,1 ; 0,3 et 0,5 % Pb Cl_2 l'énergie d'activation U déduite du graphique $\log \varepsilon''_c$ (à 100 Hz) en fonction de $10^3/T^\circ\text{K}$ donne $0,8 < U < 0,9$ eV.

Pour le produit à 0,8 %, elle était de 0,72 eV.

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles généralement admises pour l'énergie d'activation de la lacune de sodium dans NaCl [11] [19] [86].

De plus, les pertes augmentent régulièrement avec la concentration en impuretés, ce qui serait en accord avec l'hypothèse de vacances de sodium liées à la présence d'ions Pb^{++} . De l'intensité observée pour ε''_c , on déduit que la concentration en vacances de Na^+ libres est toujours très inférieure (quelques %) à la concentration en impuretés dissoutes. Ce fait avait déjà été noté par Haven [34] pour le système Na^+Cl^- , $\text{Ca}^{++}\text{Cl}^-$.

— *Etude des pertes dipolaires ε''_D .*

La soustraction graphique $\varepsilon''_T - \varepsilon''_c = \varepsilon''_D$ permet de tracer les courbes d'absorption dipolaire : si ces courbes sont en général plus symétriques que les courbes relatives aux dipôles [SO_4^{--} —○] elles sont néanmoins plus étalées que des courbes Debye.

Elles permettent de déterminer l'énergie d'activation des complexes [Pb^{++} □].

Concentration molaire en Pb Cl_2	0,1 %	0,3 %	0,5 %	0,8 %
U eV	0,68 eV	0,71 eV	0,7 eV	0,6 eV

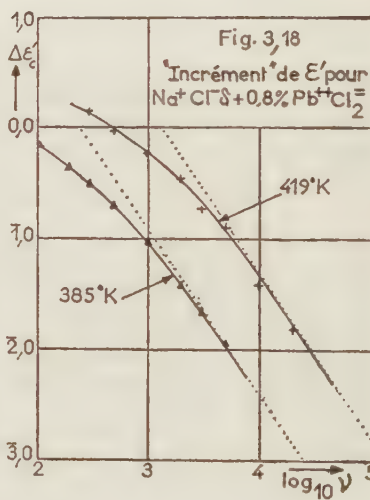
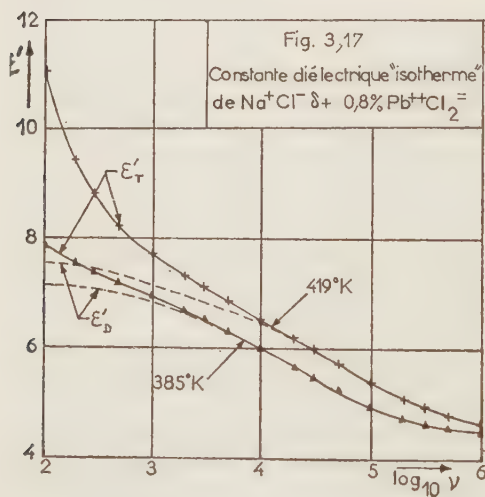
Ces énergies d'activation sont du même ordre de grandeur que celles observées pour d'autres complexes $[\text{M}^{++} \square]$.

Ainsi Haven donne $U = 0,7$ eV pour $[\text{Ca}^{++} \square]$ et $[\text{Mn}^{++} \square]$ et Dryden 0,68 eV pour $[\text{Ca}^{++} \square]$.

Breckenridge avait observé une absorption intense avec une énergie $U = 0,68$ eV pour du chlorure de sodium contenant divers cations divalents.

3. 3. 4. — ETUDE DE LA PARTIE RÉELLE DE LA CONSTANTE DIÉLECTRIQUE TOTALE ϵ'_T , ϵ'_D et ϵ'_{add} ET DE SES COMPOSANTS.

Les figures 3,17 et 3,18 donnent une illustration de la décomposition de ϵ'_T en ϵ'_D et $\Delta \epsilon'$

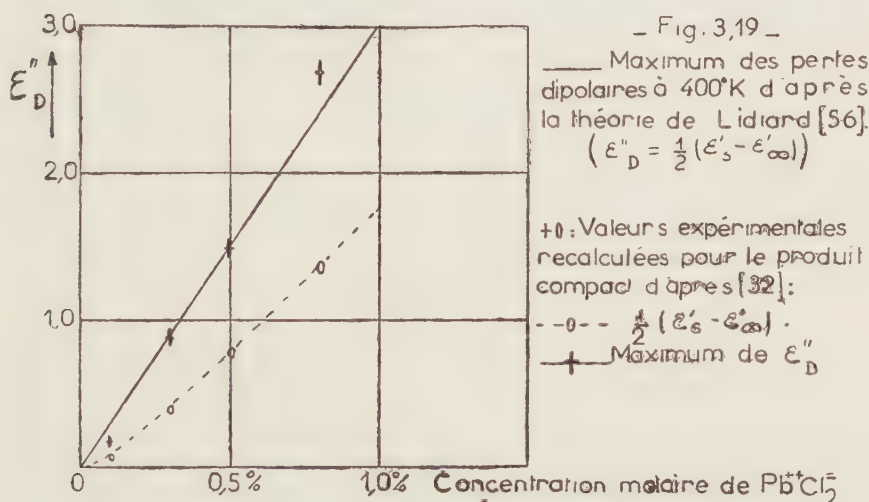


Il est intéressant de remarquer que la valeur de $\Delta \epsilon'_{\text{add}}$ est relativement moins importante que dans le cas de NaCl dopé au sulfate. La détermination de ϵ'_D permet le tracé des diagrammes de Cole et Cole : Ces diagrammes sont symétriques ce qui montre qu'il n'existe pas de second domaine de dispersion, comme dans le cas des produits dopés au sulfate.

— la valeur de ϵ''_D est environ moitié de $\frac{\epsilon'_S - \epsilon'_\infty}{2}$, ainsi le rapport est légèrement plus faible que dans le cas de $\text{Na}^+ \text{Cl}^- (\text{Na}^{++}_2 \text{SO}_4)$ où il était de 2,5 à 3.

L'examen de $\log \varepsilon'_{\text{add}} \log \nu$ donne des résultats analogues à ceux déjà obtenus pour NaCl ($\text{Na}^{+} \text{SO}_4^{2-}$) la variation du côté haute fréquence fait apparaître une asymptote de pente voisine de $-\frac{3}{2}$ conformément à la théorie de la polarisation de Friauf.

Nous avons calculé l'absorption ε''_{M} du produit compact (qui est identique à $\frac{\varepsilon'_s - \varepsilon_{\infty}}{2}$ dans la théorie de Lidiard), à partir des valeurs obtenues pour des poudres dont le facteur de remplissage est voisin de 0,5.



La figure 3,19 montre que l'accord entre $\frac{\varepsilon'_s - \varepsilon_{\infty}}{2}$ expérimental et $\varepsilon''_{\text{M}} = \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon_{\infty}}{2}$ théorique semble excellent.

Par contre, l'absorption expérimentale est inférieure de près de moitié à la valeur théorique, mais varie de façon linéaire avec la concentration en impuretés.

Tout se passe comme si la majeure partie des ions Pb^{++} était entièrement solubilisée à l'état de complexes.

3. 4. — CONCLUSION DE NOTRE ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DU CHLORURE DE SODIUM

Lorsque nous avons entrepris ce travail fin 1952, l'existence

de l'absorption dipolaire dans le chlorure de sodium était encore controversée. Aussitôt après la première confirmation due à Haven (dipôle $[\text{Ca}^{++} \square])$ nous avons pu annoncer [63] la mise en évidence de l'absorption dipolaire du complexe $[\text{SO}_4 \bigcirc]$ et *actuellement* notre étude est la seule qui ait encore été réalisée sur les complexes [anion divalent, vacance de chlore].

Afin d'éprouver la théorie de Lidiard et de contrôler les premiers résultats de Breckenridge, nous avons étudié comparative-ment des produits purs et des produits dopés avec des ions SO_4 ou Pb^{++} .

Etude des produits purs.

Pour cette étude, nous avons cherché à provoquer le plus grand nombre possible de défauts d'origine thermique en *fondant puis trempant* nos produits.

Nous n'avons pas observé d'absorption dipolaire confirmant ainsi les résultats des autres chercheurs qui ont voulu mettre en évidence l'absorption des couples de vacances $[\square \bigcirc]$ et infirmant les premiers résultats de Breckenridge.

L'étude des pertes par porteurs libres semble indiquer l'existence de vacances de sodium, due à une très faible concentration en cations impuretés C^{++} aliovalents, inconnus.

L'allure des variations de $\log \varepsilon''$ et $\log \Delta \varepsilon'$ en fonction de $\log \nu$ semble indiquer une polarisation des électrodes.

Etude des produits dopés.

Pour tous les produits, nous avons observé la présence d'une *absorption dipolaire en plus de l'absorption par porteurs libres*.

L'absorption par porteurs libres présentant des caractéristiques analogues à celle des produits purs, il semble qu'il y ait encore polarisation des électrodes. Pour les produits dopés au plomb, si l'absorption croît avec la concentration des impuretés, elle n'est provoquée que par une faible proportion de celles-ci ($\approx 1\%$) et peut-être attribuée au déplacement de vacances de sodium (énergie d'activation entre 0,7 et 0,9 eV). Pour ceux dopés au sulfate, la conductivité est plus faible et la valeur de l'énergie d'activation observée (0,66 eV) est incompatible avec le déplacement de lacunes de chlore, nous pensons qu'elle peut être due à des vacances de sodium accompagnant le « fond » de cations impuretés aliovalents C^{++} .

L'absorption dipolaire Debye est en première approximation directement proportionnelle à la concentration en impuretés présentes.

Dans le cas des produits dopés avec Pb^{++} , $\varepsilon''_{\text{Max}}$ expérimental est environ la moitié de la valeur théorique alors que pour $\varepsilon'_s - \varepsilon_\infty$, il y a accord ; l'énergie d'activation correspondant au déplacement de $\square$ autour de Pb^{++} est 0,68 eV. Pour les produits dopés au sulfate, $\varepsilon''_{\text{Max}}$ varie, suivant les préparations, entre le 1/3 de la valeur théorique et cette valeur par contre $\varepsilon'_s - \varepsilon_\infty$ est toujours plus grand que prévu. Nous avons mesuré l'énergie d'ac-

tivation correspondant au déplacement de $\bigcirc$ autour de SO_4^- . La valeur obtenue $1,30 \pm 0,15$ eV est voisine de la valeur 1,23 eV observée par Laurent et Bénard [53] pour le déplacement de la vacance libre.

Il semble que notre technique de fusion suivie de trempe ait permis de solubiliser la majeure partie des impuretés à l'état de complexes.

Nous avons observé une deuxième région de dispersion pour certains produits dopés au sulfate, ce qui pourrait être attribué « aux complexes excités » de Lidiard. Mais le fait que dans tous les cas, le diagramme de Cole et Cole expérimental soit un arc de cercle très aplati, que $\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty$ puisse être plus important que la valeur calculée demande un perfectionnement de la théorie. Nous suggérons comme hypothèse de travail la déformation du réseau par les gros ions (en particulier SO_4^{2-}) et la déformation du champ cristallin aux alentours du dipôle.

CHAPITRE IV

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DU SELENIUM

4. 0. — INTRODUCTION

Dans le cadre des recherches effectuées au laboratoire de Physique de Rennes, sur les défauts de réseau dans les semi-conducteurs, nous avons étudié la variété hexagonale du sélénium. Par cette étude d'un *semi-conducteur monoatomique*, nous espérons simplifier nombre des problèmes rencontrés lors de l'étude des composés binaires et ainsi *préciser certaines caractéristiques de l'absorption dipolaire des semi-conducteurs*.

Au cours d'*expériences préliminaires*, effectuées sur des échantillons de pureté et d'origine très diverses, nous avons observé que *tous les produits sous la forme hexagonale présentaient une bande d'absorption hertziennne d'allure Debye*.

Nous avons confirmé ce résultat en étudiant l'influence du processus de cristallisation sur un produit « spectroscopiquement pur ».

Les propriétés électriques du sélénium étant très sensibles à l'action de nombreux agents physiques (éclairage, champ magnétique, pression) nous avons cherché à utiliser ces paramètres supplémentaires pour préciser les résultats de notre étude diélectrique. Ainsi l'éclairage avec des longueurs d'onde situées entre 0,5 et 2,0 μ nous a permis de *découvrir un nouvel effet photo-diélectrique* dont nous avons déterminé les caractéristiques.

4. 1. — PROPRIETES DIELECTRIQUES DES VARIETES VITREUSE ET HEXAGONALE DU SELENIUM, A L'OBSCURITE

4. 1. 1. — ETUDE DU SELENIUM VITREUX

Nous avons disposé de produits très divers, soit sous la forme hexagonale, soit sous la forme vitreuse, mais les deux produits les plus purs (Johnson-Matthey) étaient sous la forme vitreuse.

L'analyse spectrographique de ces produits avait donné les résultats suivants :

— produit 1 (J.M.) Na 3.10^{-6} , Fe 2.10^{-6} , Si 10^{-6} , Mg 10^{-7} , Cu 2.10^{-7} , Ca 10^{-6} , Te 2.10^{-5} .

— produit 2 (J.M.) Na 3.10^{-6} , Fe 10^{-6} , Si 10^{-6} , Mg 5.10^{-7} , Cu 10^{-7} , Sn 2.10^{-7} , Ca 10^{-6} , Pb 5.10^{-5} , Ag 5.10^{-5} .

soit, en mettant à part le tellure, moins d'un atome impureté pour 10^5 atomes de sélénium.

Ces produits devant constituer la base de presque toutes nos préparations ultérieures, nous avons étudié le spectre hertzien du sélénium vitreux dans la gamme 50 Hz, 3 MHz, pour des températures comprises entre 100 et 300°K. Par comparaison, nous avons étudié une dizaine d'autres échantillons d'origine différente, mais de pureté moindre.

L'étude hertzienne de ces produits est caractérisée par un fait essentiel : aucun d'entre eux ne possède d'absorption hertzienne supérieure à la limite de l'absorption décelable avec notre appareillage soit $\epsilon'' \approx 3.10^{-4}$.

Même les produits fondus avec du thallium (jusqu'à 2 % en moles) et restés sous forme vitreuse ne présentent pas d'absorption hertzienne.

4. 1. 2. — ETUDE A L'OBSCURITE DU SELENIUM HEXAGONAL.

4. 1. 2. 1. — Etudes préliminaires.

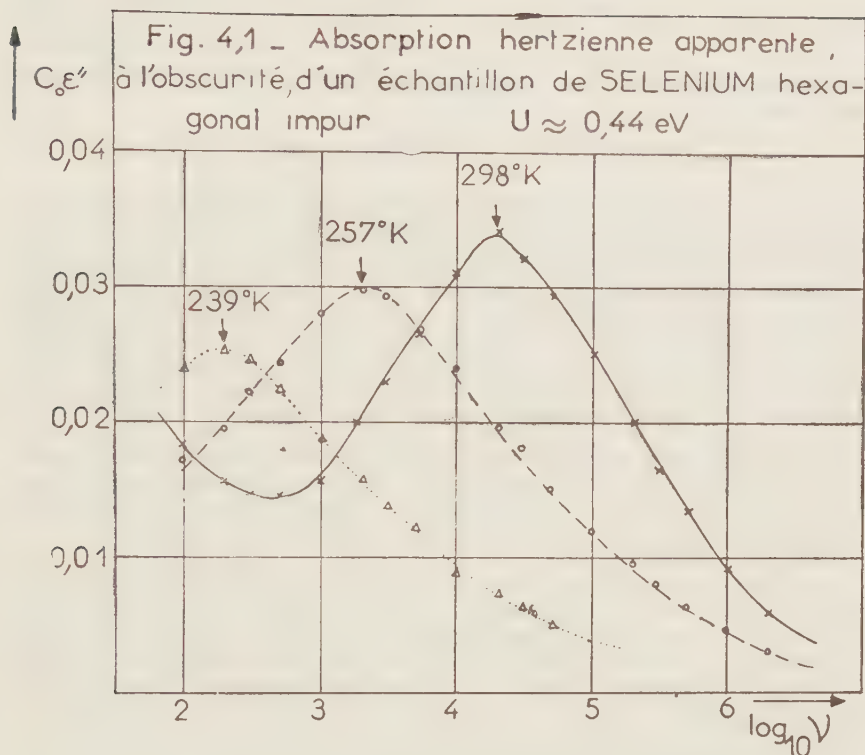
Absorption hertzienne du sélénium hexagonal.

L'étude du spectre hertzien (entre 50 Hz et 10 MHz) de nombreux échantillons de sélénium hexagonal nous a permis de constater que tous les échantillons de Se hexagonal étudiés présentaient vers 290°K une bande d'absorption hertzienne dont le maximum est situé entre 10^4 et 10^7 Hz. (fig. 4, 1).

L'intensité de ces bandes varie avec l'échantillon étudié mais dans tous les cas reste assez importante $0,2 < \epsilon'' < 2$ pour des poudres dont le facteur de remplissage était voisin de 0,5.

Les absorptions ont l'allure de courbes de Debye généralisées.

$$\epsilon'' = \frac{(\omega \tau)^{(1-\alpha)} (\epsilon'_s - \epsilon'_\infty)}{1 + (\omega \tau)^{2(1-\alpha)}}$$



En basse fréquence, ces bandes sont plus ou moins masquées par la conductivité par porteurs libres ϵ''_c . Le terme de ϵ''_c est proportionnel à ω^{-X} avec $\frac{1}{2} < X < 1$, la séparation des deux types de pertes se fait aisément comme dans le cas du chlorure de sodium (voir § 1. 2.).

Le sélénium vitreux ne présentant pas d'absorption hertzienne décelable contrairement au sélénium hexagonal, il est possible d'utiliser l'apparition des bandes d'absorption hertzienne comme indice de cristallisation. Nous avons même observé que les propriétés diélectriques continuent à se modifier alors que le spectre de rayons X ne subit plus de changements appréciables.

La fréquence ν_M du maximum de la bande d'absorption hertzienne se déplace en fonction de la température suivant la loi $\nu_M = A \exp(-U_D/RT)$ si bien qu'il est possible de définir une énergie d'activation U_D caractéristique de chaque produit étudié.

Lors de ces études préliminaires, nous avons obtenu suivant l'échantillon des énergies d'activation variant de 0,1 à 0,5 eV.

Pour trouver une relation entre cette énergie d'activation et la structure des solides étudiés, nous avons opéré sur des produits

mieux connus, de pureté aussi grande que possible que nous avons soumis à des traitements physiques bien déterminés. En outre, nous avons soigneusement évité l'influence perturbatrice de certains phénomènes que nous avons notée lors de nos premières expériences.

— *Influence de divers facteurs étrangers.*

Des échantillons de sélénium de puretés différentes ayant des spectres hertziens bien différents, il était essentiel de partir de produits aussi purs que possible pour rechercher les propriétés du sélénium en masse : aussi pour nos études définitives, nous n'avons utilisé que des produits Johnson-Matthey (tableau 4,1) comme produits de départ. Mais ces produits étant sous forme vitreuse ont dû être recristallisés : ils donnent alors une poudre microcristalline. L'étude des propriétés diélectriques d'une telle poudre nécessite quelques précautions :

Eau adsorbée. — L'influence de l'eau adsorbée sur les propriétés des cellules photoconductrices au sélénium est connue depuis très longtemps. Une poudre provenant d'un amas cristallin fraîchement broyé adsorbe une quantité d'eau assez importante.

L'étude de poudres non dégazées fait apparaître des pertes diélectriques très importantes variant approximativement en ω^{-x} , $x < 1$. Ces pertes disparaissent entièrement lorsqu'on dégaze la poudre en la soumettant à une pression de 10^{-3} mm de mercure, laissant alors apparaître les bandes d'absorption caractéristiques du Se hexagonal.

— *Influence de la pression.*

Le sélénium hexagonal est piézoélectrique et sa résistance varie rapidement avec la pression.

Nous avons comprimé un produit Touzard (à $5 \cdot 10^{-4}$ en impuretés). A l'état initial, la poudre était caractérisée par une énergie d'activation de 0,36 eV à l'obscurité. Après compression (12 kg/mm^2) la pastille obtenue présentait une énergie d'activation de 0,16 eV.

La compression provoque donc des changements irréversibles de l'énergie d'activation U_D .

— *Influence d'un éclaircissement antérieur [66] [67].*

Comme nous le verrons en détail plus loin, *l'éclaircissement* du sélénium par une longueur d'onde visible ou infra-rouge *déplace vers les hautes fréquences les bandes d'allure Debye du spectre Hertzien*. Ce déplacement n'est pas instantané, il n'atteint sa valeur finale que plusieurs minutes après l'instant initial : *le retour à l'état initial est encore plus lent* sa vitesse varie beaucoup avec le produit, mais il semble qu'en général un réchauffement à $320\text{--}350^\circ\text{K}$ soit suffisant pour faire disparaître toute trace de l'effet de l'éclaircissement antérieur. Aussi, avons-nous fait subir ce

traitement à tous nos produits avant nos études à basse température.

4 1. 2. 2. — *Influence des conditions de cristallisation sur les propriétés diélectriques du sélénium hexagonal « pur ».*

Les expériences préliminaires exposées dans le § précédent ont montré que tous les produits existant sous la forme hexagonale présentaient une bande d'absorption hertzienne d'allure Debye ; nous avons voulu *comparer les résultats de l'étude hertzienne et ceux obtenus grâce à la méthode de conductivité par divers auteurs* (voir § 1. 4.) notamment Henkels [37].

Henkels avait observé des différences importantes dans le comportement des produits microcristallins suivant qu'ils eussent été préparés vers 383° ou vers 483°K (§ 1. 4.). Rappelons que 363°K est la température où la vitesse de formation de germes cristallins est la plus grande, alors que 483°K est la température de vitesse de cristallisation maximum.

Pour cette étude, nous avons utilisé comme produit de départ uniquement le sélénium J.M. (voir § 4. 1. 1.).

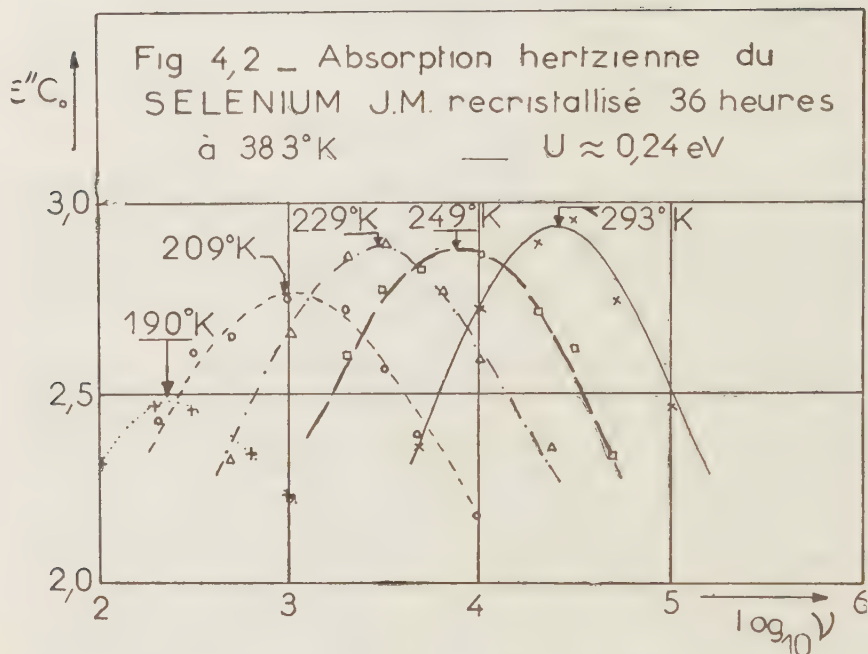
— *Technique de préparation des microcristaux.*

Le sélénium vitreux utilisé se présentant sous forme de grains de 2 à 3 mm. de diamètre est introduit dans un creuset de platine lui-même enfermé dans une ampoule de pyrex. L'ampoule est dégazée sous 10^{-5} Torr, remplie d'hélium sec sous une pression de 50 Torr, puis scellée au chalumeau. L'ampoule est mise au four à 555°K pendant environ 30 minutes pour fondre le sélénium, puis est refroidie rapidement à 290°K. Le sélénium est mis à recristalliser à la température T_{cr} pendant un temps t . L'ampoule refroidie est ouverte, le sélénium broyé au mortier d'agate, puis placé dans le condensateur d'étude et enfermé dans l'enceinte de mesure.

— *Etude de l'absorption hertzienne « isotherme » pour des températures de mesure inférieures à 300°K.*

Nous avons tout d'abord mis en évidence l'influence de la température T_{cr} à laquelle s'opère la recristallisation, la durée t de chauffage était alors de 36 heures.

La figure 4,2 donne un aspect du spectre d'absorption diélectrique observé avec l'un de ces produits ($T_{cr} = 383^{\circ}\text{K}$). Nous pouvons observer que le *maximum de la bande d'absorption se déplace en fonction de la température* comme pour un phénomène Debye (fig. 4,3). *L'intensité de l'absorption diminue avec la température* (contrairement à ce que nous avons observé dans le cas du chlorure de sodium dopé).



Sur la figure 4,3, nous pouvons noter que la courbe $\log \nu_{\text{M}} (1/T)$ comporte deux segments rectilignes, donc définit deux énergies d'activation U distinctes. Nous désignerons par la suite par Θ_U la température du changement de pente du diagramme $\log \nu_{\text{Max}} (1/T)$ nous appellerons U_1 les énergies d'activation observées aux températures les plus basse $T < \Theta_U$ et U_2 celles observées pour $T > \Theta_U$. Cette étude préliminaire ayant confirmé l'influence de la température de traitement sur l'absorption hertzienne, nous avons étudié, avec un soin tout particulier, douze séries de produits préparés dans les conditions suivantes :

- Groupe 1 température de cristallisation : 383°K.
4 durées différentes de traitement thermique :
3 h., 12 h., 36 h., et 48 h.
- Groupe 2 $T_{\text{cr}} = 403^\circ\text{K}$.
4 préparations avec les mêmes durées que celles
utilisées pour 1.
- Groupe 3 $T_{\text{cr}} = 483^\circ\text{K}$.
4 préparations avec les mêmes durées de traite-
ment qu'en 1.

Tous ces produits présentant les bandes d'absorption hertzienne d'allure « Debye », nous avons représenté sur la figure 4,3 les diagrammes $\log \nu_{\text{Max}} (1/T)$ caractéristiques et donné dans le tableau (4,1) les valeurs des énergies d'activation U_1 et U_2 ainsi que la température de transition Θ_U .

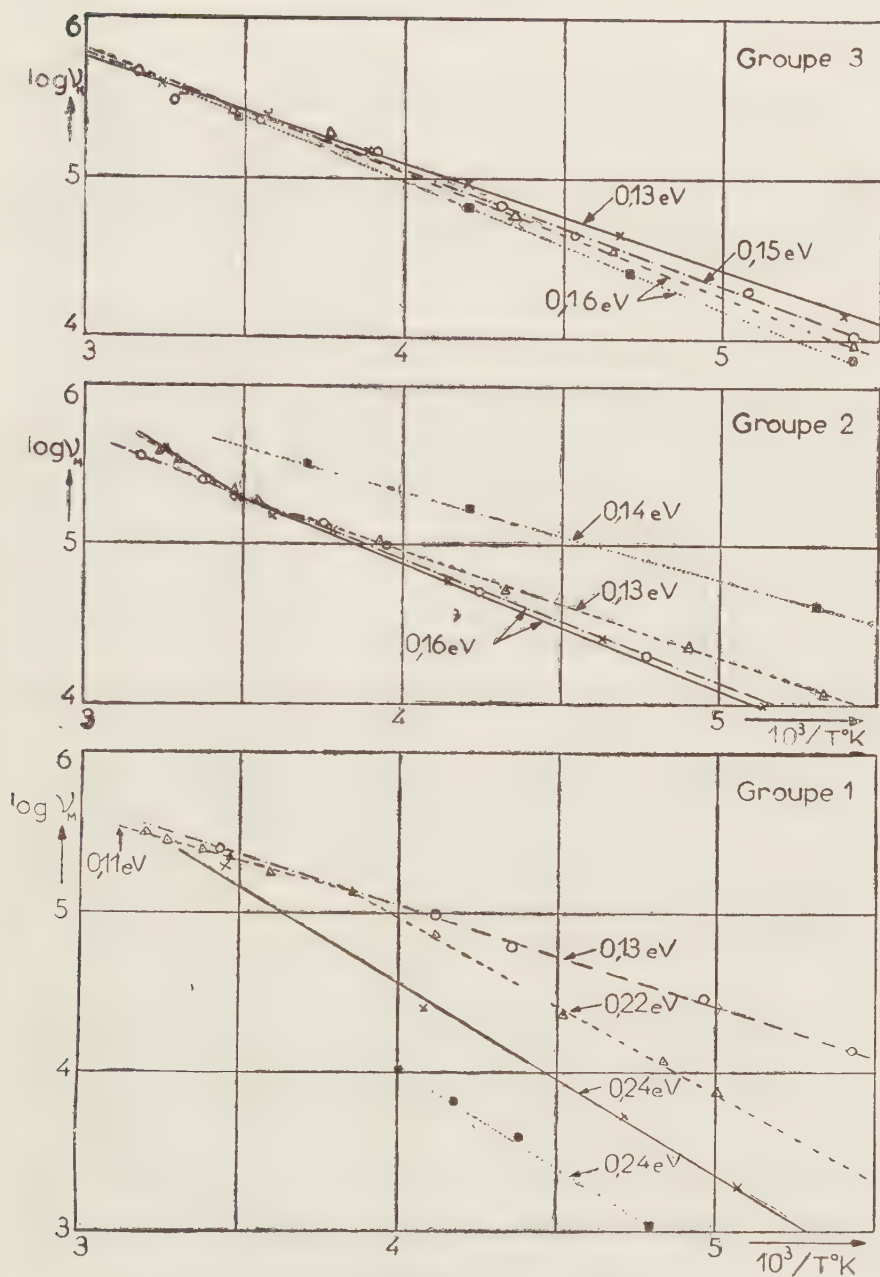


Fig. 4.3. - Energies d'activation de divers échantillons de Sélénium J.M. recristallisés à T_{cr}

T_{cr}	Groupe 1 :	383°K	Durée des traitements thermiques	—	3 h
	"	2 :	403°K	—○—	12 h
	"	3 :	483°K	—■—	36 h
				—△—	48 h

L'examen des figures 4,3 appelle les remarques suivantes :

— à la température de 290°K, la fréquence du maximum d'absorption a lieu au voisinage de 10^5 — 10^6 Hz.

— les produits cristallisés à 483°K forment un groupe très homogène : fréquences maxima d'absorption très voisines dans le spectre hertzien et énergies d'activation très voisines comprises entre 0,13 et 0,16 eV.

— les produits cristallisés à 403°K forment eux aussi un groupe homogène : nous avons toujours observé au-dessous de $\Theta_T \approx 286^\circ\text{K}$ des énergies d'activation comprises entre 0,13 et 0,16 eV.

Au-dessus de 286°K, deux produits (traités 3 h. et 48 h.) présentaient une nouvelle énergie d'activation de 0,27 eV. Ce résultat est satisfaisant pour la comparaison avec les résultats obtenus par Henkels [37] car l'étude des propriétés diélectriques et celle de la conductivité en courant continu, permettent d'obtenir les mêmes valeurs d'énergie d'activation.

— La cristallisation à 383°K donne des produits moins homogènes du point de vue diélectrique.

Pour le produit traité 3 heures à 383°K, nous n'avons observé qu'une énergie d'activation : 0,24 eV.

Les deux produits cristallisés le plus longtemps (36 ou 48 h.) présentent deux énergies $U_1 = 0,24$ ou $0,22$ eV et $U_2 = 0,12$ et $0,11$ eV.

Nous pouvons remarquer que c'est aux plus basses températures que l'on observe l'énergie d'activation la plus élevée.

Température de cristallisation	Echantillon n°	Durée du traitement thermique en heures	U_1	U_2	Θ_T °K
383°K	1	3	0,24	—	—
	2	12	—	0,13	—
	3	36	0,24	0,12	256
	4	48	0,22	0,11	260
403°K	5	3	0,16	0,27	286
	6	12	0,16	—	—
	7	36	0,145	—	—
	8	48	0,13	0,27	286
483°K	9	3	0,13	—	—
	10	12	0,15	—	—
	11	36	0,16	—	—
	12	48	0,16	—	—

CONCLUSION. — L'étude des propriétés diélectriques du sélénium hexagonal nous a permis de retrouver deux niveaux d'éner-

gie dus à des défauts d'origine physique apparus lors de la cristallisation.

Comme l'avait observé Henkels en conductivité, tous les produits possèdent un *niveau vers 0,16 eV*, quelque soit leur température de cristallisation. Par contre, seuls les produits cristallisés au voisinage de la température 383°K, où la vitesse de formation des germes est maximum, présentent un *niveau vers 0,22 — 0,27 eV*.

— *Etude des propriétés diélectriques pour des températures supérieures à 300°K.*

Nous avons vu dans le paragraphe précédent qu'à la température ambiante (290°K) la fréquence du maximum d'absorption est située aux environs de 10^5 — 10^6 Hz. Lorsque la température s'élève, les bandes d'absorption se déplacent vers des fréquences supérieures à 3 MHz. Du côté des basses fréquences apparaît une absorption variant proportionnellement à ω^{-x} ($0,5 < x < 0,7$).

Dans le chapitre I, nous avons vu qu'un produit de conductivité spécifique γ présente une absorption par porteurs libres proportionnelle à $\frac{\gamma}{\epsilon_0 \omega}$ mais que des phénomènes de polarisation aux électrodes pouvaient modifier la pente de $\log \epsilon''$ ($\log \nu$) et la faire varier de -1 à $-0,5$.

Mais, dans tous les cas, une telle absorption hertzienne est due à des *porteurs libres*.

Afin de déterminer l'énergie d'activation des porteurs libres du sélénium, nous avons étudié à 10^3 Hz, la variation de l'absorption en fonction de la température (vitesse de variation : 15 à 25° à l'heure).

Admettant que $\epsilon'' = k \gamma = K \exp(-E/2kT)$ nous avons obtenu pour E des valeurs comprises entre 0,8 et 0,9 eV pour les produits recristallisés pendant 48 heures.

Les pertes par porteurs libres observées au-dessus de 300°K sont donc caractérisées par d'autres niveaux d'énergie que ceux responsables du processus d'absorption hertzienne d'allure Debye.

Remarquons que pour des monocristaux, de Boer avait observé un niveau tel que $\frac{E}{2} = 0,3$ eV et que Eckart avait observé des niveaux très variés suivant la concentration en impuretés présentes.

Afin d'étudier l'influence possible des impuretés sur les deux phénomènes distincts observés : absorption d'allure Debye et absorption par porteurs libres, nous avons étudié des produits dopés avec du thallium.

4. 1. 2. 3. — Absorption diélectrique du sélénium dopé au thallium.

Parmi les impuretés modifiant la résistivité du sélénium en

courant continu, le thallium a les effets les plus importants. C'est pourquoi, nous avons étudié les propriétés diélectriques du sélénium dopé au thallium, pensant que les variations de résistance observées en continu, seraient accompagnées d'effets importants du point de vue hertzien, si les deux phénomènes étaient intimement liés.

Préparation des échantillons et conditions d'étude.

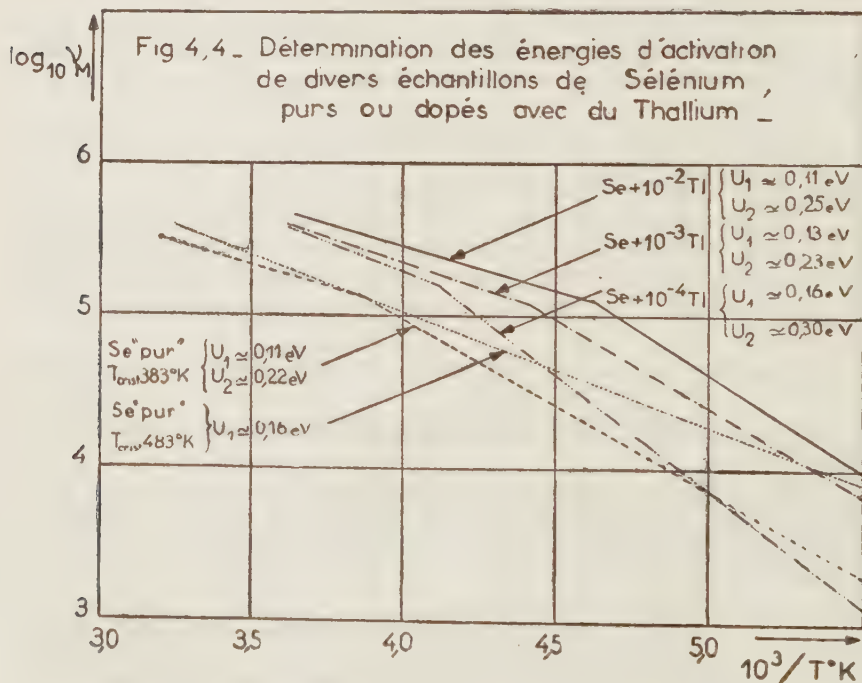
Les produits ont été préparés par fusion du sélénium 1. (JM) et de thallium métal (de thallium J.M. pur à 10^{-5} près). Comme pour les produits purs, nous avons opéré une première fusion dans un creuset de platine vers $580-595^{\circ}\text{K}$, puis nous avons refroidi rapidement les produits jusqu'à 270°K .

Certains produits dopés ne recristallisant pas si nous les portions directement dans une étuve à 483°K , nous les avons maintenus d'abord 14 heures à 383°K , puis 48 heures à 473°K , et avons ainsi obtenus des produits parfaitement cristallisés (observation du spectre de poudres aux rayons X).

Pour les produits contenant 10^{-2} et 4.10^{-2} Tl, la raie la plus intense du spectre du thallium α ou β commence à apparaître. Tous les produits ont été étudiés dans les mêmes conditions que les produits purs.

Etude du spectre hertzien au-dessous de 300°K .

L'étude des échantillons de Se dopé au thallium et recristallisé met en évidence un fait essentiel : tous ces produits pré-

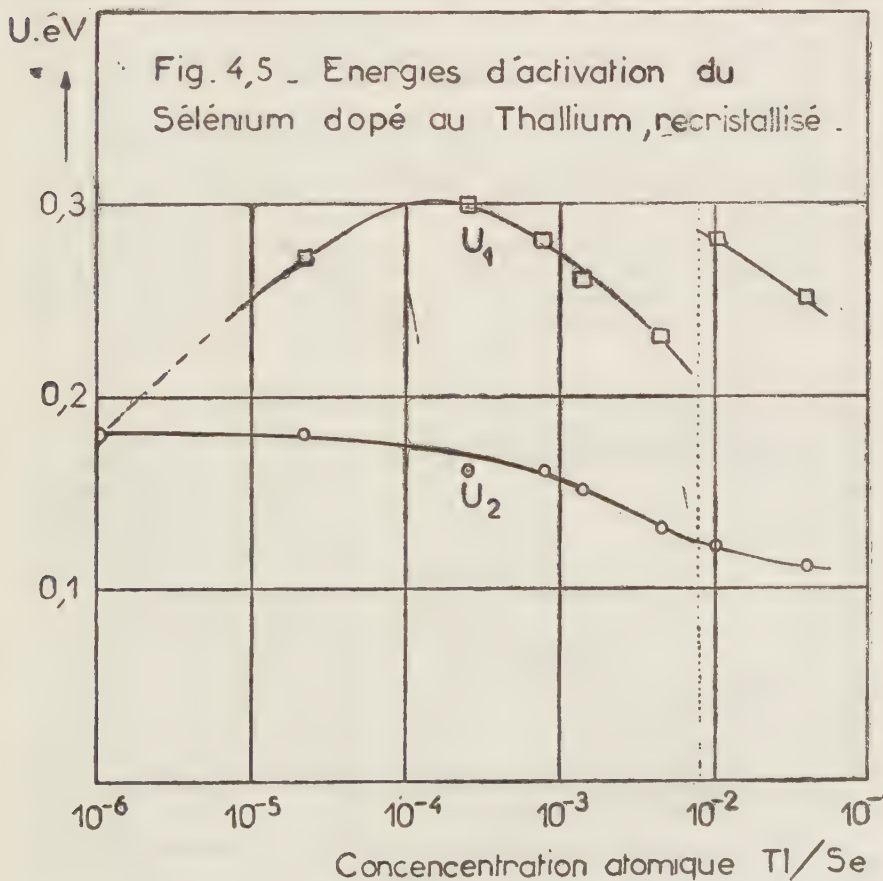


sentent une bande d'absorption hertzienne comme les produits purs ; à la température ordinaire, la fréquence du maximum d'absorption est voisine de 10^6 Hz. Fig. 4,4

De plus, les échantillons dopés au thallium présentent deux énergies d'activation au-dessous de 300°K , nous désignerons par $\textcircled{U}_1$ la température où se produit la cassure dans le diagramme $\log \nu_M (1/T)$.

Le tableau 4,2 rassemble les résultats obtenus :

Echan- tillon n°	Concen- tration atomique	U_2 eV	U_1 eV	$\textcircled{H}_U$ K	E eV	$\textcircled{H}_E$ ° K
4	0	0,24	0,12		0,9	347°
12	0	0,16			0,8	
14	10^{-6}	0,18			?	
15	$3 \cdot 10^{-5}$	0,18	0,27	220		
16	$3 \cdot 10^{-4}$	0,16	0,30	243	2,3	408°
17	$8 \cdot 10^{-4}$	0,16	0,29	237	2,1	410°
18	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,15	0,26	231	1,6	424°
19	$4,4 \cdot 10^{-3}$	0,13	0,23	226	2,2	427°
20	$1,03 \cdot 10^{-2}$	0,12	0,28	220	2,3	417°
21	$4,11 \cdot 10^{-2}$	0,11	0,25	216	1,4	415°



Les produits dopés au thallium présentent des caractéristiques voisines de celles des échantillons purs nos 3 et 4 : sans doute le choix du mode de cristallisation (chauffage préliminaire 14 h. à 383°K) est-il responsable de cette similitude.

Entre 300°K et Θ_i , l'énergie d'activation observée U_2 est comprise entre 0,18 et 0,11 eV, elle diminue lentement avec la concentration en thallium.

Au-dessous de Θ_i , l'énergie d'activation varie de 0,23 à 0,30 eV.

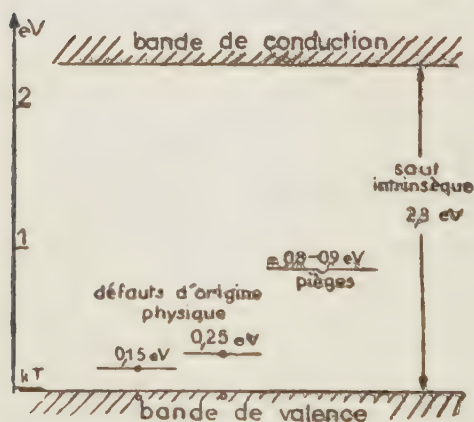
Cette deuxième énergie d'activation semble dépendre très nettement de la concentration en thallium (fig. 4,5). En effet, la discontinuité apparue pour $C \approx 10^{-2}$ correspond à la concentration pour laquelle Nijland a observé le passage d'une conductivité du type P à une conductivité du type N.

— Etude de spectre hertzien pour $T > 300^\circ\text{K}$: conductivité par porteurs libres en basse fréquence.

Comme pour les produits purs, le maximum de la bande d'absorption hertzienne se déplace à des fréquences supérieures à 10^6 Hz lorsque la température est supérieure à 300°K, et dans ce cas encore, apparaissent en basse fréquence des pertes ε''_c proportionnelles à ω^{-x} (avec $x < 1$), et dues aux porteurs libres.

Nous avons encore fait les mesures à fréquence fixe (1000 Hz) et à température lentement variable, pour déterminer la conductivité $\gamma = \text{Cte} \cdot \exp^{-E/2kT}$.

Les valeurs déterminées pour E sont rassemblées dans le tableau 4,2 : dans certains cas (produits 16, 17, 19 et 20) les valeurs de E sont très voisines de celle qu'on attribuerait à la conductivité intrinsèque, dans d'autres cas, elles sont inférieures (produits 18 et 21). Ainsi, il semble bien que nous ayons observé la *conductivité intrinsèque* même avec du sélénium dopé au thallium. La température Θ_i à partir de laquelle la conductivité semble devenir intrinsèque est dans tous les cas, supérieure à 400°K. (Tableau 4,2).



— Fig. 4,6 —

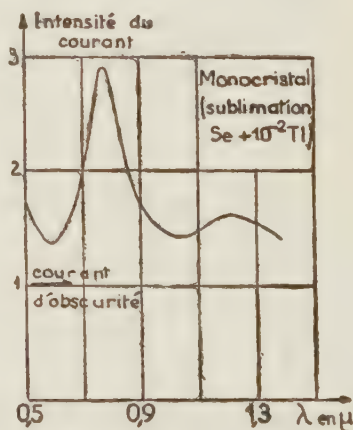


Fig. 4,7. Photoconduction

4. 1. 2. 4. — *Conclusions.*

Pour interpréter les résultats de notre étude du sélénium hexagonal à l'obscurité, nous proposons les hypothèses de travail suivantes, fig. 4,6.

L'écart entre bande de valence et bande de conduction est voisin de 2,3 eV, il lui correspond la conductivité intrinsèque.

Dans la plupart des produits purs et dopés, existe un niveau d'énergie caractérisé, soit en conductivité, par une valeur de $E/2$ voisine de 0,15 eV, soit par l'énergie d'activation du processus d'absorption hertzienne $U \approx 0,15$ eV. Dans les produits préparés au voisinage de 383°K se manifeste un second niveau avec une énergie d'activation $E/2 \approx U \approx 0,25$ eV. Ces deux niveaux seraient dus à des défauts physiques apparus lors de la cristallisation [51] [72].

Quel phénomène donne naissance aux bandes d'absorption hertzienne observées ? Est-ce un phénomène d'hétérogénéité comme le suppose Nijland [72] ou un mécanisme dipolaire lié à la polarisation d'un centre piège comme pour certains phosphores ? [24] [82].

Pour expliquer la conductivité du sélénium, Billig suppose que pour se déplacer le long des chaînes de sélénium parfaitement cristallisé, les porteurs libres (des trous) n'auraient besoin que d'une énergie d'activation très faible ($U \approx k T$) : par contre, pour traverser les barrières dues aux chaînes enchevêtrées, il faudrait une énergie d'activation nettement plus élevée (0,15 ou 0,25 eV).

Le fait que nous obtenions une concordance entre les valeurs des énergies d'activation U déterminées par absorption hertzienne et les valeurs de $E/2$ déterminées par conductivité nous incite à attribuer les deux phénomènes à la présence de défauts analogues apparus lors de la cristallisation.

Dans ce cas, le phénomène d'absorption diélectrique est-il un phénomène d'hétérogénéité ? l'application des résultats du chapitre I permet-elle d'attribuer à une couche mauvaise conductrice ($U_{\text{act}} \approx 0,25$ eV) entourant les chaînes bonnes conductrices ($U \approx k T$), la cause des bandes d'absorption d'allure Debye observées ? Il ne le semble pas : en effet, suivant le modèle à deux couches, le temps de relaxation des bandes d'absorption d'un processus par hétérogénéité varie en fonction de la température comme $1/\gamma_1$, γ_1 étant la conductivité spécifique du produit le plus conducteur, or ici nous observons que ε'' varie comme $1/\gamma_2$, γ_2 conductivité des régions les moins conductrices.

Par contre, un processus du à la polarisation des pièges, processus analogue à celui invoqué pour l'étude des phosphores excités pourrait rendre compte des phénomènes observés ; en effet, dans ce cas, les porteurs libres qui se déplacent dans les régions mal cristallisées du sélénium et les porteurs liés qui changent d'orientation dans un centre piège de ces mêmes régions doivent avoir des énergies d'activation voisines ; et les porteurs liés peuvent donner naissance à une absorption dipolaire. C'est afin

d'essayer de préciser ce fait que nous avons étudié l'influence de la lumière sur les bandes d'absorption « dipolaires » du sélénium.

4. 2. — ETUDE DES EFFETS PHOTOCONDUCTEURS ET PHOTODIELECTRIQUES DU SELENIUM HEXAGONAL

4. 2. 0. — INTRODUCTION

L'effet *photoconducteur* en courant continu, sous l'influence d'un éclairage visible est connu depuis près d'un siècle. Or, d'après le chapitre I toute augmentation de γ doit se traduire par une augmentation simultanée des pertes basses fréquences ϵ''_c . Nous appellerons cet effet : *photoconductivité en basse fréquence*. Nous l'avons observé mais nous ne nous sommes pas attaché à son étude détaillée, car nous avions découvert au cours de nos expériences préliminaires un *phénomène nouveau* : le *déplacement vers les hautes fréquences de la bande d'absorption « dipolaire » sous l'influence d'une irradiation en lumière blanche*. Nous avons appelé cet effet photodiélectrique : *effet photodipolaire du sélénium*.

Nous avons cherché s'il y avait un lien entre les deux phénomènes. Pour cela, nous avons étudié quelles étaient les longueurs d'onde responsables de chacun d'eux, et quel était leur comportement en fonction du temps, de l'intensité d'éclairement, et de la concentration en impuretés.

4. 2. 1. — EFFET PHOTOCONDUCTEUR EN COURANT CONTINU : ETUDE DE MONOCRISTAUX.

— *Obtention des monocristaux.*

Lors de certaines préparations d'échantillons microcristallins de sélénium hexagonal, nous avons remarqué que de petits monocristaux se déposaient sur les parois de l'ampoule de verre qui contenait le produit et que cette formation de monocristaux était favorisée par la présence d'impuretés (thallium ou iode) à de très faibles concentrations ($\approx 10^{-4}$), de plus, l'établissement d'un léger gradient de température dans l'étuve (2 à 5°) accroissait la rapidité de dépôt des monocristaux. Nous avons gardé les cristaux dont la longueur dépassait 2 mm obtenus lors des cristallisations durant 48 heures et poursuivi d'autres cristallisations pendant 120 heures pour obtenir des cristaux plus gros.

Notre étude de photoconductivité a été effectuée entre $0,5 \mu$ et $2,0 \mu$. Nous avons utilisé pour source une lampe à filament de tungstène 5 A, 12 V, et pour monochromateur, le monochromateur d'un spectrographe Perkin-Elmer.

Les contacts étaient en aquadag. Les cristaux montés sur une plaquette de rexol étaient enfermés sous vide.

— *Effet photoconducteur.*

Nous avons étudié la variation du courant passant dans un galvanomètre placé en série avec des piles (1,5 à 50 volts) et le cristal à étudier ($R \gg 1 \text{ M}\Omega$).

Nous avons éclairé les cristaux en formant à leur surface l'image de la fente du monochromateur et opéré à intensité lumineuse constante en faisant varier la longueur d'onde.

Nous avons observé (fig. 4,7) :

— un maximum de l'effet photoconducteur vers $0,7 - 0,8 \mu$, conformément aux observations de nombreux auteurs [27] [29] [70].

— une augmentation de la sensibilité pour $\lambda < 0,5 \mu$, dans la région où l'effet photovoltaïque est maximum [77].

— pour les six monocristaux utilisés, un deuxième maximum de sensibilité, plus ou moins accusé, vers $1,0 - 1,2 \mu$, effet qui ne semble pas avoir été signalé jusqu'à présent.

Les contacts n'étaient pas rigoureusement ohmiques, mais quelle que fut la polarité, l'allure du phénomène observé restait la même.

Si cette méthode d'obtention de monocristaux pouvait être perfectionnée, elle permettrait l'étude de monocristaux dans le domaine hertzien.

4. 2. 2. — EFFET PHOTODIPOLAIRE DU SELENIUM.

4. 2. 2 1. — *Existence de deux effets photodiélectriques du sélénium.*

Les expériences préliminaires avaient permis d'observer deux types de variations des pertes diélectriques lors de l'éclairement avec des longueurs d'onde comprises entre $0,5$ et 2μ .

Du côté basse fréquence, il y a augmentation générale des pertes dues aux porteurs libres, c'est la manifestation dans le domaine hertzien de l'effet photoconducteur, nous ne nous sommes pas attaché à son étude.

Par contre, du côté haute fréquence, les bandes d'absorption dipolaires se déplacent vers les hautes fréquences lors de l'illumination ; c'est cet effet photodipolaire que nous avons étudié.

— *Caractérisation de l'effet photodipolaire.*

L'examen de la figure 4,8, relative au produit pur n° 3, montre l'influence de l'éclairement pour les deux longueurs d'onde $0,615 \mu$ et $0,845 \mu$. L'irradiation provoque un simple déplacement des courbes d'allure Debye, du côté hautes fréquences, pour ϵ' , comme pour ϵ'' .

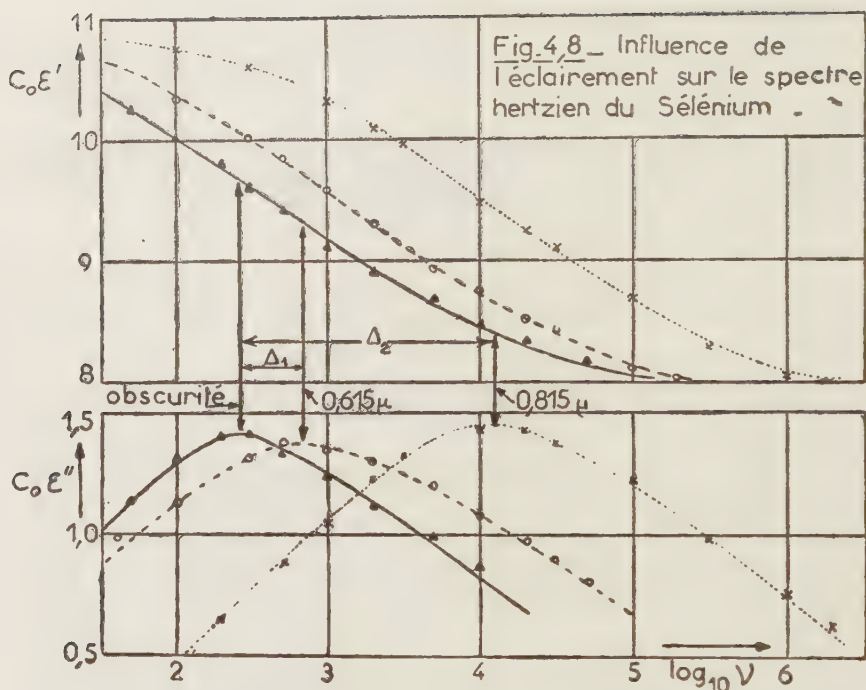


Fig. 4,8 — Influence de l'éclairement sur le spectre hertzien du Sélénium.

Ceci est confirmé par le fait que le diagramme de Cole et Cole, pour un même produit, reste identique à lui-même. Pour la même énergie lumineuse, nous pouvons constater que les déplacements sont plus importants pour $0,845 \mu$ que pour $0,615 \mu$.

Nous caractériserons l'action d'une radiation lumineuse quelconque par la quantité Δ ou déplacement.

$$\Delta = \log \nu_M (\text{éclairé}) - \log \nu_M (\text{obscurité}).$$

— Influence de l'intensité du champ électrique appliqué.

Nous n'avons pas observé d'influence de l'intensité pour les champs électriques utilisés (1 à 50 V par mm).

4. 2. 2. 2. — Déplacement en fonction de la longueur d'onde à intensité lumineuse constante.

Suivant la région du spectre, la largeur des bandes spectrales utilisées varie de $0,01$ à $0,05 \mu$.

Nous avons étudié en détail : trois produits « purs » les n^{os} 3,7 et 13, aux températures de 175°K et 205°K , et trois produits dopés au thallium (4 %, 1 % et 0,3 %), à la température de 195°K .

Pour tous les produits la région du spectre lumineux donnant un déplacement appréciable est située entre $1,5$ et $0,5 \mu$ (fig. 4,10).

Le déclin étant très long, la question se posait de savoir ce qui se passe lorsque, ayant éclairé avec une longueur d'onde λ_1 , on éclaire avec une nouvelle longueur d'onde λ_2 .

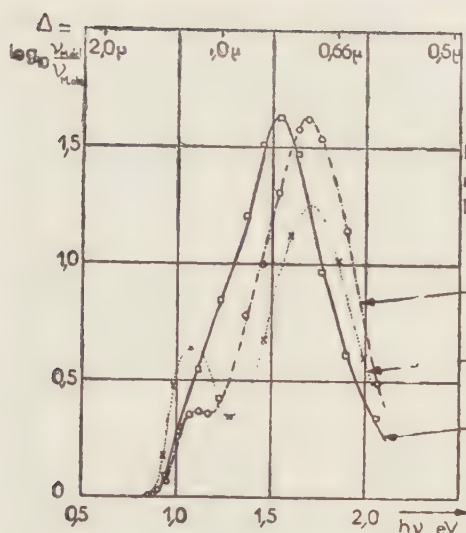


Fig. 4,10.

Déplacement des bandes d'absorption hertzienne du Sélénium en fonction de la longueur d'onde excitatrice

Se pur recristallisé 33h à 478°K
Se +1% Tl recristallisé 48h à 473°K
Se pur recristallisé 33h à 383°K.

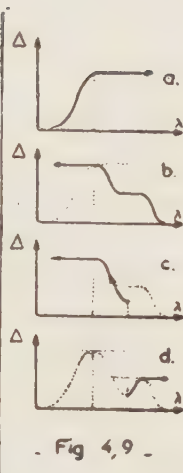


Fig. 4,9.

Deux cas sont à considérer :

1^{er} cas : Le déplacement obtenu avec λ_2 seul est plus important que celui obtenu avec λ_1 .

Peu importe qu'il y ait ou non un éclairage antérieur avec λ_1 , le déplacement limite observé est toujours caractéristique de λ_2 .

2^e cas : Par contre, si le déplacement obtenu avec λ_1 est plus important que celui obtenu avec λ_2 , lorsqu'on éclaire successivement avec λ_1 puis avec λ_2 , le déplacement observé semble rester constant, ce qui donne l'apparence d'un palier de sensibilité.

Aussi, la détermination d'une courbe de sensibilité en fonction de la longueur d'onde devra se faire en plusieurs étapes. Pour la température T_0 choisie, on opérera d'abord à longueur d'onde croissante (fig. 4,9 a) après avoir déterminé le palier de cette courbe, le produit est régénéré par chauffage au-dessus de 340°K.

On opère ensuite à ν décroissante (fig. 4,9 b), ensuite après régénération il est possible de préciser la position des maxima secondaires de sensibilité (fig. 4,9 c et d).

La figure 4,10 donne le résultat des mesures pour deux produits purs (n^{os} 3 et 13) et un produit dopé au thallium (n^o 20) [$\approx$ 1 atome de Tl pour 100 atomes de Se]. Ces courbes présentent les caractéristiques suivantes :

— existence d'un seuil de sensibilité situé vers 1,4—1,5 μ : nous n'avons jamais observé de déplacement en éclairant par des longueurs d'onde comprises entre 1,5 et 3,0 μ .

— existence de deux maxima de sensibilité : l'un très accentué entre 0,8 et 0,7 μ (1,55 et 1,70 eV), l'autre moins marqué vers 1,05—1,15 μ (1,17 à 1,07 eV).

Les produits purs semblent plus sensibles que les produits

dopés dans la région $0,7 - 0,8 \mu$ alors que dans la région voisine de $1,1 \mu$ ce sont les produits impurs qui semblent les plus sensibles.

Il est difficile de comparer les sensibilités en valeur absolue, la répartition de la poudre dans le condensateur variant d'une expérience à l'autre : une grandeur plus caractéristique de chaque produit pourrait être le rapport des deux maxima de déplacement.

Pour les produits purs, ce rapport est égal à $1/4,5$ alors que pour les produits impurs, ce rapport est voisin de $1/2$.

Ces résultats précisent les observations de Goos [30] et Putseiko [77] signalant une augmentation de capacité d'un condensateur au sélénium éclairé et elles en permettent l'interprétation : lorsqu'on opère à fréquence fixe, c'est le déplacement de la zone de dispersion de ϵ' vers les hautes fréquences qui fait augmenter la capacité pour cette fréquence donnée, mais en réalité ϵ'_s et ϵ'_∞ restent constants.

Si Putseiko a observé un maximum de sensibilité pour des longueurs d'onde voisines de $0,7 - 0,8 \mu$, il ne signale rien au-dessus de 1μ . Il attribue l'effet observé à l'effet photoconducteur car il n'a pas remarqué l'ensemble des caractéristiques de l'effet photodipolaire dues au déplacement des bandes d'absorption hertzienne du sélénium.

4. 2. 2. 3. — Déplacement à intensité lumineuse constante en fonction de la température.

L'étude de plusieurs produits purs ou dopés, nous a montré qu'au-dessus d'une certaine température de mesure T_R , il ne semblait pas y avoir de déplacement. Cette température T_R située entre 300 et $340^\circ K$ est aussi celle au-dessus de laquelle il suffit de réchauffer le produit pour obtenir sa régénération en faisant disparaître toute trace de l'éclairement antérieur.

Au-dessous de T_R , le déplacement croît rapidement quand la température diminue. Pour une longueur d'onde donnée et une intensité lumineuse fixe, le déplacement à la température T_1 est

proportionnel à $\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_R}$. Ce fait explique que l'on puisse

toujours tracer un diagramme $\log v_{\text{MAX}} (1/T)$ linéaire.

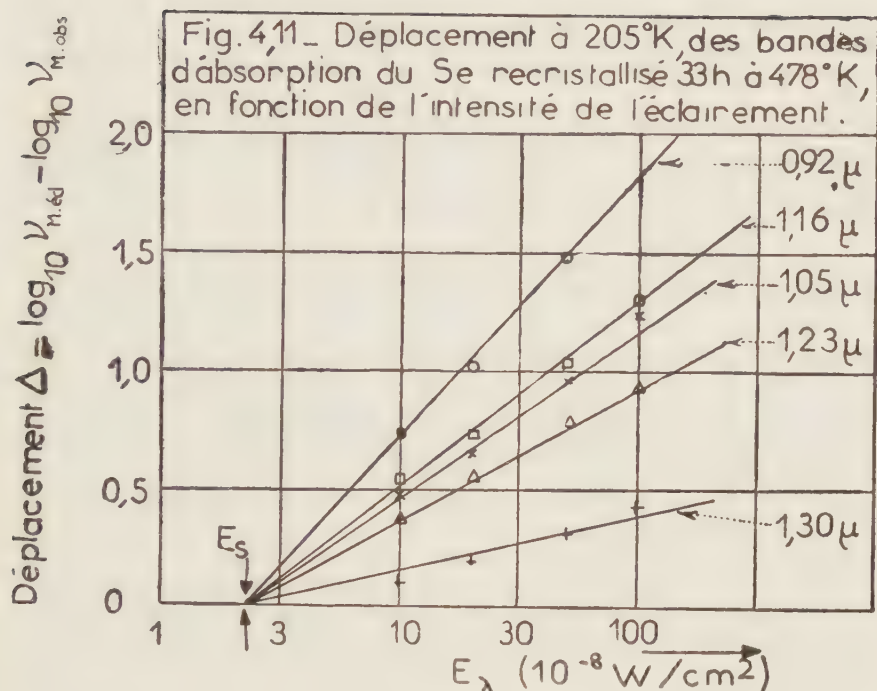
4. 2. 2. 4. — Déplacement en fonction de l'intensité lumineuse utilisée.

Nous avons particulièrement étudié l'échantillon n° 13 (recristallisé 36 h. à $378^\circ K$). Nous avons opéré de deux façons :

— soit à énergie constante en traçant ainsi les courbes de sensibilité isoénergétiques : elles ont toutes même allure que les courbes de la fig. 4,10.

— soit à longueur d'onde constante en faisant varier l'énergie et traçant les courbes de sensibilité isochromatique (fig. 4,11).

L'examen des courbes isochromatiques est particulièrement instructif, le déplacement Δ est proportionnel au logarithme de l'intensité lumineuse excitatrice, de sorte que l'on a :



$$\Delta = a \log \frac{E_\lambda}{E_s}$$

a_λ est une constante caractéristique de la longueur d'onde λ , E_λ l'énergie lumineuse d'irradiation, E_s est une constante que l'on peut qualifier de seuil énergétique : *il faut une énergie minimum E_s pour provoquer un déplacement des bandes d'absorption d'allure Debye*. Ce seuil semble être le même pour toutes les longueurs d'onde.

4. 2. 2. 5. — Etablissement et déclin du phénomène.

L'étude de l'établissement du déplacement est difficile pour deux raisons techniques : d'une part, le déplacement est très rapide au début (il atteint les 4/5 environ de sa valeur finale en quelques minutes).

D'autre part, l'étude d'une courbe d'absorption nécessite le relevé de 7 ou 8 valeurs de ε'' aux alentours de la valeur maximum, cette opération dure près de cinq minutes.

Nous n'avons donc pu faire que des observations qualitatives de ce phénomène.

— Déclin du phénomène.

Ce phénomène étant beaucoup plus lent, est plus facile à observer. La difficulté provient alors du fait qu'il faut garder la

température constante (à $\pm 1^\circ$ près) pendant toute la durée des mesures. Ainsi 5 heures après cessation de l'éclairement, nous n'avons observé qu'un déplacement très faible pour les produits purs n^{os} 3, 7 et 13.

L'étude d'un produit très impur, nous a permis de noter que le retour à l'état initial était beaucoup plus rapide aussitôt après cessation de l'éclairement : après 15 minutes le déplacement atteignait les $\frac{3}{4}$ du déplacement maximum, il fallait 190 minutes pour qu'il diminue de la moitié.

Ces expériences purement qualitatives indiquent que le phénomène persiste très longtemps après la fin de l'excitation.

Il nous semble que pour l'interpréter, il faille faire intervenir l'existence de centres pièges, à durée de vie très longue, comme l'ont suggéré Gilleo [29] pour rendre compte des variations de résistance à longue durée observées sur des couches minces photoconductrices et Blet [3] pour expliquer les effets de fatigue et les effets Hamaker-Beezhold des cellules au sélénium.

4. 2. 3. — CONCLUSION A NOTRE ÉTUDE DE SÉLÉNIUM.

4. 2. 3. 1. — Etude à l'obscurité.

Si le sélénium vitreux ne montre pas d'absorption hertzienne dans la gamme de fréquences 10^2 — 3.10^6 Hz et entre 80 et 300°K , par contre tous les échantillons de sélénium hexagonal présentent une bande d'absorption hertzienne, située entre 10^4 et 10^6 Hz au voisinage de 280°K .

Nous avons montré que l'étude de cette bande d'absorption en fonction de la fréquence et de la température permettait de déterminer les niveaux d'énergie dus aux défauts de réseau apparus lors de la cristallisation ; ceci permet de trouver des niveaux accepteurs situés à 0,15 et 0,25 eV de la bande de valence, en bon accord avec les mesures de conductivité en courant continu.

L'étude des produits dopés au thallium permet de suivre la variation de l'énergie d'activation en fonction de la concentration en impuretés ; il existe une variation brusque lorsque la concentration dépasse 1 % en thallium.

L'étude de la partie conductivité aux températures supérieures à 300°K permet de mettre en évidence un niveau situé à 0,8 eV de la bande valence et, pour certains produits, le saut intrinsèque.

4. 2. 3. 2. — Influence de la lumière.

Nous avons vérifié, sur des monocristaux que nous avons préparés, que la photoconductivité en courant continu présentait le maximum bien connu pour 0,7 — 0,8 μ . Nous avons observé un second maximum de sensibilité vers 1,0 μ environ.

L'étude de l'influence de la lumière sur les propriétés diélectriques nous a permis d'observer deux effets photodiélectriques :

— l'effet classique de photoconductivité qui correspond à une augmentation des pertes par porteurs libres en basse fréquence,

— *un effet nouveau* : que nous avons appelé *effet photodipolaire du sélénium*. Cet effet est caractérisé par un déplacement des bandes d'absorption dipolaire vers les hautes fréquences.

Nous avons mis en évidence que :

— le déplacement, lorsqu'on éclaire à intensité lumineuse constante, est provoqué par les longueurs d'onde comprises entre $1,5 \mu$ et $0,5 \mu$.

Il existe deux maxima d'action, l'un vers $0,7 - 0,8 \mu$, l'autre vers $1,1 - 1,2 \mu$.

— l'éclairement à longueur d'onde constante montre que le déplacement Δ du maximum est proportionnel au logarithme de l'énergie lumineuse excitatrice.

— l'établissement du phénomène est toujours lent surtout pour les produits purs.

Le retour à l'état initial est très long pour des températures inférieures à 300°K , mais pour tous les produits, il suffit de réchauffer, au-dessus de 340°K pour faire disparaître tout effet de l'irradiation.

L'interprétation de ce phénomène semble liée à celle des phénomènes de fatigue observés sur des cellules au sélénium et dus à l'existence de centres pièges.

CONCLUSION

Ce travail a eu pour but l'étude des *défauts de réseau dans les solides* de structure simple par *examen de leurs propriétés diélectriques*.

1) CHLORURE DE SODIUM.

Produits purs. Nous n'avons pas observé d'absorption dipolaire pour les *produits purs* confirmant les résultats d'autres auteurs et infirmant les premiers résultats de Breckenridge.

Produits dopés avec les ions SO_4 ou Pb^{++} .

Dans tous les cas, nous avons observé la présence d'une absorption dipolaire en plus de l'absorption par porteurs libres.

L'absorption par porteurs libres semble attribuable à un phénomène de polarisation des électrodes.

L'absorption dipolaire Debye a, en première approximation, une intensité directement proportionnelle à la concentration en impuretés présentes.

Dans le cas des produits dopés avec Pb^{++} , $\varepsilon''_{\text{MAX}}$ expérimental a environ la moitié de la valeur théorique alors que pour $\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty$ il y a un excellent accord ; l'énergie d'activation correspondant au déplacement de $\square$ autour de Pb^{++} est de 0,68 eV. Pour les produits dopés au sulfate, $\varepsilon''_{\text{MAX}}$ varie entre le 1/3 de la valeur théorique et cette valeur, par contre $\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty$ est toujours plus grand que prévu. Nous avons pu faire la première mesure de l'énergie d'activation correspondant au déplacement de $\bigcirc$ autour de SO_4 . La valeur obtenue $1,30 \pm 0,15$ eV est voisine de la valeur 1,23 eV observée par Laurent et Bénard pour le déplacement de la vacance libre.

Il semble que notre technique de fusion suivie de trempe ait permis de solubiliser la majeure partie des impuretés à l'état des complexes.

D'autre part, le fait que nous obtenions des valeurs quantitatives voisines des prévisions théoriques confirmerait le choix de Lidiard d'un champ de Drude et non de Lorentz pour représenter le champ effectif agissant sur le dipôle.

2) SÉLÉNIUM A L'OBSCURITÉ.

Nous avons étudié des produits contenant moins de 10^{-5} atomes d'impuretés par atome de sélénium. Nous n'avons pas observé d'absorption hertzienne mesurable pour le sélénium vitreux entre 10^2 et $3 \cdot 10^6$ Hz pour des températures variant de 80 à 300°K .

Par contre dans cette région tous les échantillons de sélénium cristallin hexagonal présentent une bande d'absorption hertzienne.

Nous avons nettement mis en évidence que l'étude de cette bande d'absorption en fonction de la fréquence et de la température permettait de déterminer les niveaux d'énergie dus aux défauts de réseau apparus lors de la cristallisation. Nous avons observé deux niveaux qui seraient situés à 0,15 et 0,25 eV de la bande de valence.

L'étude de l'absorption hertzienne entre 300 et 480°K et à la fréquence de 10^2 Hz nous a permis de mettre en évidence un second niveau à 0,8 eV de la bande de valence pour des produits purs.

ECLAIRÉ.

Nous avons vérifié sur des monocristaux (de 2 à 3 mm de long) que la photoconductivité en courant continu présentait un maximum vers $0,7\mu$ — $0,8\mu$. Nous avons observé un second maximum non signalé — vers $1,0\mu$ environ.

L'étude de l'influence de la lumière (visible ou I.R.) nous a permis d'observer deux effets photodiélectriques :

— l'effet classique de photoconductivité qui correspond à une augmentation des pertes par porteurs libres en basse fréquence,

— un effet nouveau que nous avons appelé effet photodipolaire du sélénium. Cet effet est caractérisé par un déplacement des bandes d'absorption dipolaire vers les hautes fréquences ($\nu_{\text{Max}} \text{ obscurité} < \nu_{\text{Max}} \text{ éclairé}$).

1 — l'éclairement à intensité constante montre que le déplacement est provoqué par des longueurs d'onde comprises entre 0,5 et $1,5\mu$.

Il existe deux maxima d'action, l'un vers 0,7 — $0,8\mu$, l'autre moins prononcé vers 1,1 — $1,2\mu$ (les sensibilités relatives étant fonction de la concentration en impuretés).

2 — l'éclairement à longueur d'onde constante montre que le déplacement Δ du maximum est proportionnel au logarithme de l'énergie lumineuse excitatrice.

$$\Delta = \log \nu_{\text{Max}} \text{ éclairé} - \log \nu_{\text{Max}} \text{ obscurité} = \alpha \log \frac{E}{E_s}$$

$\lambda \qquad \qquad \lambda$

α est une constante et E_s correspondrait au seuil d'énergie nécessaire pour faire apparaître le phénomène.

3 — l'établissement du phénomène dure plusieurs heures, et le retour à l'état initial est encore plus lent, mais il suffit de chauffer le produit au-dessus de 340°K pour le régénérer.

Ces phénomènes semblent liés aux phénomènes de fatigue observés sur les cellules au sélénium.

Ce travail a été réalisé sous la direction de Monsieur le Professeur FREYMANN au laboratoire de physique de la Faculté des Sciences de Rennes. Nous tenons à lui exprimer notre profonde reconnaissance, car non seulement il nous a fourni les moyens matériels indispensables, mais il nous a toujours prodigué conseils et encouragements avec beaucoup de mansuétude.

Nous remercions bien sincèrement :

Monsieur le Professeur LUCAS de nous avoir fait l'honneur d'assurer la présidence de notre jury d'Examen.

Monsieur le Professeur J.-P. MATHIEU pour s'être intéressé à notre travail et avoir accepté de faire partie du jury.

BIBLIOGRAPHIE

1. BASSANI et FUMI, *Il nuovo Cimento*, 1954, **11**, 274.
2. BILLIG, *Proc. Roy. Soc. London* 1952, **65B**, 216.
3. G. BLAU, *C.R.* 1954, **238**, 578 et 1956 **242**, 95 *J. Phys. Rad.* 1956, **17**, 429.
4. F. DE BOER, *Philips Res. Reports*, 1947, **2**, 349.
5. C.J.F. BÖTTCHER, *Theory of electric polarisation* - Elsevier Amsterdam, 1952.
6. R.G. BRECKENRIDGE, *J. Chem. Phys.*, 1948, **15**, 959 ; 1950, **18**, 913.
7. R.G. BRECKENRIDGE, *Imperfections in nearly perfect crystals* J. Wiley N. Y. 1952.
8. A.D. BURBANK, *Thèse Cambridge Massachusetts* 1952, *Techn. Reports MIT* n° 37 (1950) et 43 (1951).
9. BURSTEIN, OBERLY, HEINVIS et DAVISSON, *Phys. Rev.* 1951, **81**, 459.
10. J. BUSSE et J. TELTOW, *Naturwiss.*, 1957, **44**, 111.
11. M. CHEMLA, *Thèse Annales Phys. Masson*, 1956.
12. K.S. COLE et R.H. COLE, *J. Chem. Phys.* 1941, **9**, 341.
13. P. DEBYE, *Ber. d. Dtsch. Ges.* 1913, **15**, 777.
14. DIENES, *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 620.
15. J.J. DOWD, *Proc. Phys. Soc.*, 1951, **64B**, 360.
16. J.S. DRYDEN et R. MEAKIN, *Faraday Society discussions*, 1957, **23**, 39.
17. J.S. DRYDEN et N. RAO, *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 222.
18. F. ECKART, *Ann. der Physik*, 1954, **6**, 233.
19. H.W. ETZEL et R.J. MAURER, *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1003.
20. I. FRENKEL, *Z. f. Physik* 1926, **35**, 652.
21. M. FREYMANN et R. FREYMANN, *C.R.*, 1949, **229**, 1013.
1950, **230**, 2094.
1951, **232**, 2312.
22. M. FREYMANN et R. FREYMANN, *C.R.*, 1952, **235**, 1125 ; 1953, **236**, 1256.
23. R. FREYMANN, *Cahiers de physique*, 1956, **67**, 19 et *Arch. Sci. Genève*, 1956, **9**, 53.
24. R. FREYMANN, *Arch. Sci. Genève*, 1957, **10**, 36.
25. H. FRÖHLICH, *Arch. Sci. Genève*, 1956, **9**, 53.
26. R.J. FRIAUF, *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1329.
27. C.F.J. GARLICK, *Handbuch der Physik* - vol. XIX - Springer Verlag, Berlin, 1956.
28. C.F.J. GARLICK, *Luminescent materials*, Clarendon Press, Oxford, 1949.

29. M.A. GILLES, *MIT Techn. Report* 35 (1951) *J. Chem. Phys.*, 1951, **99**, 120.
30. F. GOOS, *Ann. der Physik*, 1941, **40**, 425.
31. G. GOUDET et C. MEULEAU, *Les semi-conducteurs* Masson Paris, 1957.
32. R. GUILLIEN, *Cahiers de physique*, 1942.
33. Y. HAVEN, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 171.
34. Y. HAVEN, *Defects in crystalline solids Bristol (Phys. Soc.)*, 1955.
35. H.K. HENISCH, *Rectifying semi-conductor contacts* Clarendon Press Oxford, 1957.
36. H.K. HENISCH, *Z. phys. Chem.*, 1951, **198**, 41.
37. H.W. HENKELS, *J. App. Phys.*, 1951, **22**, 1265.
38. H.W. HENKELS, *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1737.
39. H.W. HENKELS, et J. MACZUK, *J. Appl. Phys.*, 1954, **25**, 1.
40. HENVIS, DAVISSON et BURSTEIN, *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 774.
41. A. VON HIPPEL et M.C. BLOOM, *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1243.
42. G. JACOBS, *Naturwiss.*, 1955, **42**, 575.
43. G. JAFFE, *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 355.
44. A. JOFFE, *The Physics of crystals* N.Y., 1928.
45. W. JOST, *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 466.
46. K.I. KAMIYOSHI, *Bull. Res. Inst. for Sci. Meas. Tohoku Univ.* 1957, **5**, 93.
47. E. KOCH et W. WAGNER, *Zeit. f. physik chem.*, 1937, **38B**, 295.
48. C.G. KOOPS, *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 121.
49. S. KONDO et T. SUIA, *J. Phys. Soc. Japan*, 1950, **5**, 375.
50. H. KREBS, *Z. f. Phys.*, 1949, **126**, 769.
51. H. KREBS, *Semi conducting materials Butterworths (London)*, 1951.
52. H. KREBS, et W. MORSCH, *Z. anorg. chem.*, 1950, **263**, 305.
53. J.F. LAURENT et BENARD, *C.R.*, 1955, **241**, 1204.
54. W. LEHFELDT, *Z. physik*, 1933, **85**, 717.
55. K. LEHOVEC, *Z. physik*, 1948, **124**, 278.
56. A.B. LIDIARD, *Defects in crystalline solids Bristol, Phys. Soc.*, 1954, 283.
57. A.B. LIDIARD, *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 29.
58. A.B. LIDIARD, *Handbuch der physik XX, Springer Verlag. Berlin*, 1957.
59. J.R. Mac DONALD, *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 4. *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 275.
60. MAPOTHER, CROOKS et MAURER, *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1231.
61. O. MATUMARA et K. SHIRAISHI, *Memoirs Fac. Sci. Kyushu*, 1957, **2B**, 107.
63. J. MEINNEL, *Defects in crystalline solids Bristol, Phys. Soc.*, 1954, p. 428.
63. J. MEINNEL, *Defects in crystalline solids Bristol*, 1954, p. 428.
Onde Electrique, 1955, **338**, 468.
J. Phys. Rad., 1955, **16**, 395.
64. J. MEINNEL et J. LE BRUMANT, *Arch. Sci. Genève*, 1958.
65. J. MEINNEL et al. *Arch. Sci. Genève*, 1956, **9**, 62.
66. Y. MEINNEL, J. MEINNEL et Y. BALCOU, *J. Phys. Rad.*, 1956, **17**, 78.
67. J. MEINNEL, M. EVENO et F. TRIGOLET, *C.R.*, 1956, **243**, 1761.

68. J. MEINNEL et F. TRIGOLET, *Arch. Sci. Genève*, 1957, **10**, 30.
69. K.H. MEYER et J.S. SIEVERS, *Naturwiss*, 1937, **25**, 171.
70. MOSS, *Photoconductivity in the elements Butterworths*, 1952.
71. N.F. MOTT et R.W. GURNEY, *Electronic processes in ionic crystals Clarendon Press, Oxford*, 1948.
72. L.M. NIJLAND, *Philips Res. Reports*, 1954, **9**, 259.
73. T. OKADA, *Busseyron Kenkyu*, 1949, **20**, 171.
74. H. PELLAT, *Ann. Chim. Phys.*, 1899, **18**, 150. *J. Phys.*, 1900, **9**, 313.
75. K.W. PLESSNER, *Proc. Phys. Soc.*, 1951, **64B**, 671.
76. J.A. PRINS et W. DEKEYSER, *Physica*, 1937, **4**, 900.
77. PUTSEIKO, *C.R. Acad. Sci. URSS*, 1949, **1009**, 29.
78. REBSTOCK et SEILER, *Z. f. Naturforsch*, 1954, **9a**, 49.
79. J.R. REITZ et J.L. GAMMEL, *J. chem. Phys.*, 1951, **19**, 894.
80. C. RONGE et C. WAGNER, *J. chem. Phys.*, 1950, **18**, 74.
81. ROSE, MORRISSON, PATTERSON, *Phil. Mag.*, 1956, **1**, 393.
82. J. ROUX, *Thèse, Masson, Paris*, 1955.
83. W. SCHOTTKY, *Z. physik Chem.*, 1935, **29B**, 335.
84. W. SCHOTTKY, *Z. physik Chem.*, 1942, **118**, 539.
85. F. SEITZ, *Théorie moderne des solides (Trad. C. Dugas) Masson, Paris*, 1949.
86. F. SEITZ, *Reviews of modern physics*, 1954, **26**, 14.
87. SIEG et BROWN, *Phys. Rev.*, 1914, 4507.
88. A. SMEKAL, *Handbuch der physik*, 1933, **24** (2), 876.
89. M. STRAUMANIS, *Z. Krist.*, 1940, **102**, 482.
90. J. VOLGER, *Semi conducting materials Butterworths*, 1951, **162**.
91. J. VOLGER, *Faraday Society discussions Amsterdam*, 1957.
92. J.C. VAN VESSEM, *Thèse Utrech*, 1947 d'après (5).
93. K.W. WAGNER, *Lrch. Elektrochem.*, 1914, **2**, 371.
94. C. WAGNER et W. SCHOTTKY, *Z. f. physik*, 1930, **11B**, 163.
95. K.W. WAGNER, *Die isolierstoffe der Elektrotechnik, Berlin*, 1934.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	p. 9
CHAPITRE I. — Relations entre défauts de réseau et propriétés diélectriques : Travaux antérieurs	p. 11
11. — Aspects divers du problème des défauts de réseau en physique du solide	p. 11
12. — Porteurs libres, porteurs liés et propriétés diélectriques	p. 12
14. — Défauts de réseau, conductivité et propriétés diélectriques d'un semi-conducteur : le sélénium hexagonal	p. 21
CHAPITRE II. — Techniques expérimentales	p. 29
CHAPITRE III. — Contribution à l'étude des propriétés diélectriques du chlorure de sodium	p. 31
31. — Résultats expérimentaux relatifs aux produits « purs »	p. 31
32. — Etude des propriétés diélectriques du chlorure de sodium dopé avec du sulfate de sodium	p. 38
33. — Etude des propriétés diélectriques du chlorure de sodium dopé avec des ions Pb^{++}	p. 48
34. — Conclusion de notre étude des propriétés diélectriques du chlorure de sodium	p. 51
CHAPITRE IV. — Contribution à l'étude des propriétés diélectriques du sélénium	p. 55
40. — Introduction	p. 55
41. — Propriétés diélectriques des variétés vitreuse et hexagonale du sélénium, à l'obscurité	p. 56
42. — Etude des effets photoconducteurs et photodiélectriques du sélénium hexagonal	p. 68
CONCLUSION	p. 77
BIBLIOGRAPHIE	p. 81

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

CHANGEMENT DE PHASE ET PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DES CRISTAUX IONIQUES

VU ET APPROUVÉ :
PARIS, le 12 septembre 1963.
*Le Doyen de la Faculté
des Sciences,*
Marc ZAMANSKY.

VU
ET PERMIS D'IMPRIMER :
*Le Recteur de l'Académie
de Paris,*
Jean ROCHE.

ACHEVÉ D'IMPRIMER
LE 5 OCTOBRE 1963
SUR LES PRESSES DE
L'IMPRIMERIE COMMERCIALE
A RENNES

Dépôt légal : 3^e trimestre 1963.

